This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

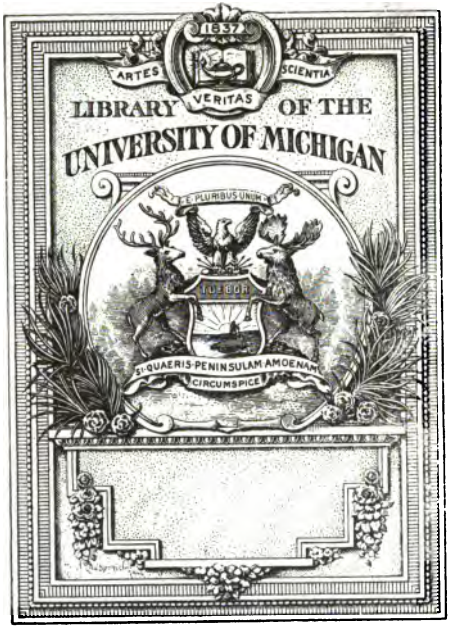
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Digitized by Google

QD
1
J862

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Journal
für
Chemie und Physik

in Verbindung
mit
mehreren Gelehrten

herausgegeben
vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,
außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

LXVIII. Band.
(Der dritten Reihe achter Band.)
Mit einer Kupfertafel und mehreren Holzschnitten.

Halle,
bei Eduard Anton.

1833.

Digitized by Google

Neues Jahrbuch

der

Chemie und Physik.

Eine wissenschaftliche Zeitschrift

des

C 2612

pharmaceutischen Instituts zu Halle.

Unter besonderer Mitwirkung

der

HH. *Bischof*, *Böttger*, *H. W. Brandes*, *Breithaupt*, *Duflos*, *Fuchs*, *Pellisov*, *Reichenbach*, *G. Rose*, *Schweigger*, *Stromeyer*, *Wach*, *Wackenroder*, *Wurzer* und *Zeise*

herausgegeben

vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,

aufserordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

Achter Band.

(1833. Band II.)

Mit einer Kupfertafel und mehreren Holzschnitten.

Halle,

bei Eduard Anton.

1833.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige.

Erstes Heft.

Zur organischen und medicinischen Chemie. S. 1—27.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper*, von Dr. *Reichenbach.* Zehnte Fortsetzung. *Das Pittakall.* S. 1—7.

Schöne blaue Färbung des Theeröls durch kaustischen Baryt beim Luftzutritt 1 und sonstige Farbenwandlungen durch verschiedene andere Agentien werden durch einen eigenthümlichen, isolirbaren, blauen Farbestoff erzeugt 2, *Pittakall* benannt, ein neues, dem Indig einigermaassen verwandtes, Product der trockenen Destillation 3, dessen Eigenschaften beschrieben werden 4. Winke für Techniker 6.

2. *Beiträge zur Zoochemie*, von Dr. *H. Wackenroder.* (Fortsetzung von S. 405—417 d. vor. Bds.) S. 7—15.

V. *Eiweissstoff und Oxalsäure enthaltender Harngries* von einem Manne 7. — VI. *Diabetischer Harn von einem Knaben* 9. Quantitative Analyse 10. Resultate 14. (Fortsetzung folgt.)

3. *Ueber die durch Einwirkung von Kali auf Alkohol erzeugte Säure und über die Lampensäure*, von *Arthur Connel.* S. 15—27.

Geschichtliches über die Wirkung des kaustischen Kali's auf Alkohol beim Zutritte der Luft 15. Die Versuche des Verfassers beweisen, dass Ameisensäure und Essigsäure dabei gebildet werden 18, und dass auch die Lampensäure 22, deren Darstellung in reichlicher Menge gelehrt wird 23, aus einem Gemenge dieser beiden Säuren besteht 24. Dasselbe wird von derjenigen Säure wahrscheinlich gemacht, welche durch Destillation von Alkohol mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure erhalten wird 26. In allen diesen Fällen ist die Erzeugung dieser Säuren durch Oxydation des Alkohols bedingt 27.

Zur Akustik. S. 28—41.

Theorie gedeckter cylindrischer und konischer Pfeifen und der Querflöten, von *Pellisov* in München. S. 28—41.

Gedeckte cylindrische Pfeifen 28 und theilweise gedeckte 29. Entwickelung des Gesetzes der Deckung 30 und einer allgemeinen Formel für dasselbe 32, deren Uebereinstimmung mit der Erfahrung geprüft wird 33. Unsere Orgelpfeifen sind sämmtlich als theilweise gedeckte zu betrachten 34. Der Ton ist ganz derselbe, ob

Digitized by Google

die Pfeife an ihrem ganz offenen, oder an ihrem theilweise gedeckten Ende angeblasen wird 35. — *Theorie konischer Pfeifen* 35. Der Ton ist abhängig von dem durch die Neigung der Wände bestimmten Reflexionswinkel der von denselben gegen die Achse zurückgeworfenen Luftwellen (Taf. I. Fig. 1.) 36. Formel zur Berechnung der Tonhöhe durch Versuche geprüft 37. Gedeckte konische Pfeifen sind als doppelt theilweise gedeckte cylindrische zu betrachten 38. Berechnung der Tonhöhe von Medicingläsern aus demselben Gesichtspuncte 39. Auch beim Pfeifen mit dem Munde bildet die Mundhöhle eine doppelt theilweise gedeckte Pfeife 39. Dasselbe gilt von dem sogenannten Vogelrufe der Jäger 40. Ueber Trillerschlag und Falsetton 41. (Fortsetzung folgt.)

Zur Metallurgie und Mineralogie. S. 42 — 50.

1. *Einige Versuche über das Platin*, von *Richard Phillips*. S. 42 — 45.

Cooper's Platinhydrat 42 ist lediglich feinzertheiltes metallisches Platin 43. Neutrale weinsaure Salze (42), aber weder saure, noch freie Weinsäure, reduciren das Platin, so wie auch das Gold aus seinen Lösungen unter Entwickelung von Kohlensäure 44.

2. *Nachträgliche Bemerkungen über den Uralit*, von *Gustav Rose*. S. 45 — 50.

Uralit aus Tyrol 45, aus Ostindien und von Arendal in Norwegen 46. Letzterer ist mit kleinen Hornblendekrystallen, in paralleler Stellung mit dem Uralitkrystalle, mit dessen Masse sie innig zusammenhangen, überzogen, was auch bei Augitkrystallen nicht selten vorkommt und ein neuer Grund zur Vereinigung dieser Fossile in eine Gattung ist 46. *Glocker's* Einwendungen gegen diese Vereinigung werden abgelehnt 48. Vorkommen der Uralite 46.

Vermischte Notizen. S. 51 — 56.

1. *Auffallend schwache Wirkung des Phosphors in Stangen auf den thierischen Körper.* S. 51.

2. *Bemerkungen über einige chemische Farbenwandlungen*, von *H. F. Talbot*. S. 51 — 54.

Durch Aufnahme oder Entziehung von Wasser 52, oder durch blose Temperaturveränderung erzeugt 53.

3. *Ueber Doppelt-Chlorschwefel.* S. 54 — 56.

H. Rose weiset gegen *Dumas* nach, dass diese Verbindung keine Selbstständigkeit besitze, sondern blos als Einfach-Chlorschwefel mit überschüssigem Chlor betrachtet werden müsse.

4. *Uebermangansaures Kali.* S. 56.

Beste Bereitungsart nach *Wöhler*.

Zweites Heft.

Zur organischen und medicinischen Chemie. S. 57—84.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper*, von Dr. *Reichenbach*. — Elfte Fort-

Digitized by Google

setzung. *Einige Beispiele schätzbarer Heilwirkungen des Kreosots.* S. 57—67.

Einige Bemerkungen über die Heilwirkungen des Kreosots im Allgemeinen 57. Erfolgreich damit behandelte Krankheitsfälle, namentlich Brandwunden, Krätze 60 und andere bösartige Hautausschläge 61, Zahnschmerzen 62, mehr oder weniger complicirte, unreine, brandige, cariose, herpetische, scrophulose, syphilitische Geschwüre und andere Entartungen 62. 63. 64. 65. 66. Wunden damit schnell ohne Eiterung geheilt 66. Auch erwies sich der innerliche Gebrauch bei Lungensuchten einige Mal sehr heilsam 64. 65. Der Verfasser erbietet sich auf Verlangen Kreosot zu umfassenderen therapeutischen Versuchen unter seiner Aufsicht darstellen zu lassen 67.

2. *Beiträge zur Zoochemie*, von Dr. *H. Wackenroder.* (Fortsetzung von S. 7—16.) S. 67—77.

VII. *Diabetischer Harn eines Hydropischen* 67. Quantitative Analyse 70. — VIII. *Untersuchung einiger Grinde* 72, insbesondere eines Kopfgrindes von *Tinea favosa* 72, eines impetiginosen Kopfgrinds und eines Mundschorfes von einem Kinde 75. — IX. *Käsestoffartige Substanz aus dem Uterus einer Kuh* 76. Angebliches Vorkommen von Käsestoff im Harne 77.

3. *Ueber Solanin und Delphinin*, von *O. Henry.* S. 77—80.

Darstellung des *Delphinins* aus dem *Sem. Staphysagriae* 77. Eigenschaften 78. Elementaranalyse 79. — *Solanin* aus Bittersüss 79, analysirt 80. — Färbung des *Veratrins* durch concentrirte Schwefelsäure *ebend.*

4. *Ueber das Saponin*, von *Bussy.* S. 81—84.

Aus der ägyptischen Seifenwurzel ausgezogen 81. Verhalten *ebend.* Eigenthümlicher Körper durch Einwirkung von Salpetersäure daraus erzeugt 83. Verbindung mit Bleioxyd und elementare Zusammensetzung 84.

Zur Akustik S. 85—102.

Theorie gedekter cylindrischer und konischer Pfeifen und der Querflöten, von *Pellisov.* (Fortsetzung von S. 28—41.) S. 85—102.

Theorie der Flöte und ihrer Seitenlöcher. — Jede Flöte ist als eine Verbindung mehrerer, aus sich selbst entwickelter, theilweise gedeckter Pfeifen zu betrachten, welche ihre Oeffnung, statt senkrecht auf die Achse, parallel mit derselben besitzen 85. Die den durch eine Seitenöffnung erzeugten höhern Ton bestimmenden Factoren sind: 1) das Stück der Luftsäule, welches wir uns, von der Stelle der Seitenöffnung angefangen, an die Flöte angesetzt denken müssen; und 2) das Verhältniss der Oeffnung der Flöte zum Querschnitte des Rohrs 87. Praktische Erläuterungen durch Berechnung einer cylindrischen Querflöte oder sogenannten Schweizerpfeife. (Hierzu Taf. I. Fig. 2.) 87. Deren Dimensionen 88. Formeln zur Bestimmung der Grifflöcher 89. Temperirung des durch die Embouchüre erhöheten Grundtones 90. Bestimmung der einzelnen Töne der diatonischen Scala 91. Gabelgriffe 93. Höhere Töne hervorzurufen 94, insbesondere die Töne der zweiten Oc-

Digitized by Google

tave 94. Anders und sehr mannigfaltig müssen die Töne der dritten Octave behandelt werden 96. Ueber die Erhöhung der Töne durch Anblasen höherer Octaven 99. Zweck der Construction konischer Flöten mit cylindrischem Kopfstück und Hauptbedingungen zum Baue guter Flöten überhaupt 101.

Zur Mineralogie und Metallurgie S. 102—117.

Untersuchung der Magdeburger, für Meteoreisen gehaltenen, Eisenmasse, vom Hofrath *F. Stromeyer*. S. 102—117.

Art der Auffindung und des Vorkommens 103. Vorläufige Versuche 104. Physische 105 und chemische Eigenschaften 107. Besteht aus zwei verschiedenen Abänderungen 106. Bei sonst übereinstimmender qualitativer Zusammensetzung fällt besonders ein bedeutender Molybdängehalt, neben Arsen, Schwefel, Phosphor und Kohle, auf 111. Resultate der quantitativen chemischen Analyse beider Massen 112. Wesentliche Verschiedenheiten dieser Eisenmasse von allen bisher untersuchten Meteoriten bei mannigfacher Uebereinstimmung damit *ebend.* Bedenken gegen die Betrachtung desselben als Hüttenproduct 113. Untersuchung der umgebenden Schlacken 114. Eine problematische Eisenmasse von der rothen Hütte auf dem Harze 115 zeigt grosse Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung mit der Magdeburger, und leistet der Betrachtung derselben als Hüttenproduct allerdings Vorschub 116. Winke in Bezug auf den Molybdängehalt dieser Massen 104. 114. 116.

Notizen. S. 117—134.

1. *Einige Bemerkungen über die Aqua Binelli* von *Schweigger-Seidel*. S. 117—132.

Historische Notizen über dieses Geheimmittel 117. Angebliche Heilwirkungen und Art der therapeutischen Anwendungen 118, Eigenthümlichkeit und Vorzüge dieses Wassers als blutstillendes Mittel vor anderen Stypticis 119. Chemische Prüfungen und Nachbildungsversuche 120. Lösung des Problems durch *Reichenbach's* Entdeckung des, den Eiweissstoff Gerinnen machenden, *Kreosots* 121. Qualitative Prüfung des *Binelli*-Wassers 122, woraus dessen Uebereinstimmung mit einer schwachen wässerigen Kreosotlösung (Kreosotwasser) hervorgeht 125. Vergleichende Prüfung der *Aqua empyreumatica*, welche im Wesentlichen sich ähnlich verhält, nur ungleich rascher und stärker reagirt 126, und auch durch den Gehalt eines leicht oxydabeln Principes von den beiden genannten Wassern, so wie durch grössere Stärke vom *Binelli*-Wasser sich zu unterscheiden scheint 129. Aufforderung zur therapeutischen Prüfung des Kreosots 129 und der übrigen von *Reichenbach* in den Producten der trockenen Destillation organischer Körper entdeckten neuen Principe, insbesondere des *Picamars* und des *Eupions* 132. Ueber die in neuester Zeit gegen die Wirksamkeit des *Binelli*-Wassers ausgesprochenen Zweifel 130, und über das vom Hrn. Prof. *C. H. Schultz* vorgeschlagene Surrogat derselben 131. Preise des Kreosots von verschiedener Reinheit 132.

2. *Nachricht über den Fortgang der correpondirenden Sternschnuppen-Beobachtungen und über die dazu festgesetzten Zeiten*, von *H. W. Brandes*. S. 132—134.

Digitized by Google

Drittes Heft.

Phosphor und Schwefel. S. 136—151.

1. *Neues eigenthümliches Verfahren, Phosphorsulphuride auf eine leichte und gefahrlose Weise fast wasserhell darzustellen, nebst Versuchen und Beobachtungen über einige Verbindungen des Phosphors mit Schwefelalkohol, Kampher und Oelen,* von *Rudolph Böttger.* S. 136—146.

Phosphorsulphuride gefahrlos durch Zusammenschmelzen unter Alkohol 135, oder noch besser durch Erhitzen von Phosphor in geistiger Schwefelkali-Lösung darzustellen 136. Verhalten zum Wasser 137. Indifferentes Verhalten des Phosphors zum Schwefelbalsam 137. Lösung des Phosphors im Schwefelalkohol 138. Hydrat und rothes Oxyd des Phosphors sind darin unlöslich 139. Ueber das Phosphorhydrat (*H. Rose*) 139. *Anm.* Ueber die Vorzüge einer Lösung des Kamphers im Schwefelalkohol zu optischen Zwecken vor der des Phosphors 140 (133). Methode, den Phosphor durch Reinigung mit Schwefelalkohol unter Weingeist und Zersetzung der Lösung durch Aetzkali schneeweiss zu erhalten 141. Ueber die staubähnliche Zertheilung des Phosphors 142. Staubähnliche Zertheilung des Quecksilbers durch concentrirte Essigsäure 142. *Anm.* Ueber den die Leuchtkraft fettöliger Phosphorlösungen zerstörenden Einfluss mehrerer ätherischen Oele und anderer flüchtigen Körper 143.

2. *Schwefelweinäther und Schwefelwasserstoffweinäther,* vom Professor *W. Cp. Zeise* in Copenhagen. S. 146—151.

Dargestellt durch Wechselzerlegung schwefelweinsaurer Salze mit einfach Schwefelbaryum 146, und mit Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum 148. Merkwürdiges Verhalten des Schwefelwasserstoffweinäthers zu mehreren Metall-Lösungen und eigenthümliche Verbindungen, welche dabei entstehen 148 (147). Besonders ausgezeichnet verhält sich die Quecksilberverbindung 149. Andere hieran sich anschliessende Fragen, die auf ein weites Gebiet analoger Untersuchungen hinweisen 150.

Zucker, Stärkmehl und Gummi. S. 151—182.

1. *Ueber ein optisches Kennzeichen zur unmittelbaren Bestimmung, welche vegetabilischen Säfte Rohrzucker und welche nur Traubenzucker zu liefern im Stande sind,* von *Biot.* S. 151—162.

Traubenzucker in Pflanzensäften lenkt vor dem Erstarren die Polarisationsebenen der Lichtstrahlen links, aber rechts ab, wie der Rohrzucker fortwährend, sobald er nur einmal fest gewesen 151. Praktische Anwendung dieser Erscheinung zur Bestimmung der Art 152 und der Quantität des Zuckers in Pflanzensäften 153. Tabelle über die Grösse der Drehungsbogen bei Rohrzuckerlösungen von verschiedener Stärke 154. Ueber den Saft der Pastinakwurzeln 153 und die Vergrösserung der Drehungsbogen durch Kochen dieser Wurzeln, wobei Dexterin (die innere lösliche Substanz des Stärkmehls) aufgelöst wird 155, welche die grössten Drehungsbogen nach rechts erzeugt, während Gummi, gleich dem

Digitized by Google

flüssigen rohen Traubenzucker, die Polarisationsebenen nach links ablenkt 156. Analoges Verhalten des Saftes der weissen Rüben *ebend.*, der Steckrüben und Runkelrüben 157. Nachweisung des Dexterins in den durch Kochen gewonnenen Säften durch Fällung derselben mit Alkohol 156. 157. 159. Vortheile, welche die Pastinakwurzeln zur Zuckerbereitung vor den Runkelrüben darzubieten scheinen 160. Ueber den relativen Werth der gekochten und der rohen Wurzeln als Nährmittel und Viehfutter und den wahrscheinlichen Vorzug der ersteren in dieser Beziehung 161.

2. *Ueber die Veränderungen, welche Stärkmehl und Gummi unter dem Einflusse der Säuren erleiden*, von *Biot* und *Persoz*. S. 163—177.

Versuche mit Kartoffelstärke 164. Veränderungen, welche dieselbe dabei in verschiedenen Temperaturen hinsichtlich ihres Vermögens, die Polarisationsebenen abzulenken, erleidet 165. Beträchtliche und constante Reduction desselben in der Nähe des Siedpunctes 166. Grössere oder geringere Säuremengen beschleunigen oder verzögern diese Erscheinungen blos 167. Scheidung und chemische Prüfung der in den verschiedenen Perioden dieser Versuche entstandenen Producte 168, wobei *Raspail's* Beobachtungen über die Construction der Stärkmehlkörner, über den Kleister und die endliche Auflösung der Hüllensubstanz in kleine Kügelchen bestätigt werden 169. Ueber die wahrscheinlich analoge elementare Structur des thierischen Zellgewebes *ebend.* Abscheidung des Dexterins durch Alkohol 170, und Beweis, dass diese Substanz es ist, der die Stärkmehllösung ihr energisches Vermögen, die Polarisationsebenen, nach rechts abzulenken, verdankt 171. Verhalten 172. Die Umwandlung desselben in Zucker wird von einer plötzlichen beträchtlichen Reduction des Drehungsvermögens begleitet und die Vollendung der Operation durch das constante Beharren auf der Grenze dieser Reduction, so wie durch das Aufhören der Fällbarkeit des Fluidums durch Alkohol bezeichnet *ebend.* Eigenthümliche Veränderung, welche die wässerige Dexterinlösung, sich selbst überlassen, erleidet, wobei sich wahrscheinlich *de Saussure's* Amidin bildet 173. Uebersicht der chemischen Resultate *ebend.* Versuche mit Gummi, wobei die anfängliche Abweichung der Polarisationsebenen nach links allmälig in höheren Temperaturen abnimmt 174, noch vor dem Kochen plötzlich nach rechts überspringt, und auf derselben Stufe beharrt, wie die Stärkmehllösung unter ähnlichen Umständen, als Zeichen der vollendeten Zuckerbildung 175. Eigenthümliche, durch Alkohol fällbare, dem Dexterin analoge, aber mit Salpetersäure Schleimsäure bildende Substanz (Gummi-Dexterin), im Momente des Ueberspringens gebildet *ebend.* Flockige, dem Gummi ähnliche, aber des Drehungsvermögens ermangelnde Substanz in einer frühern Periode 176. Aehnliche Veränderungen scheinen mit der Zeit auch in gewöhnlicher Temperatur einzutreten *ebend.*

3. *Vermischte Bemerkungen über Zucker, Stärkmehl, Moosstärkmehl und Inulin*, nach Beobachtungen der H. H. *Pelouze, Payen, Persoz, Leroy, Chevallier* und *Raspail* zusammengestellt von dem *Herausgeber*. S. 177—182.

Zersetzung wässeriger Zuckerlösung noch unter Siedhitze *Pelouze*) 177. Ankündigung einer einfachen Methode zur Dar-

Digitized by Google

stellung des Dexterins und technische Benützung desselben (*Payen* und *Persoz*) 178. Iodstärke ist ursprünglich *gelb* und wird erst im Hydratzustande blau (*Leroy* und *Chevalier*) 179. Sie ist keine chemische Verbindung im eigentlichen Sinne des Worts; auch scheint die blaue Färbung durch Iodin von fremdartigen Substanzen bedingt zu werden (*Raspail*) 180. Das Moosstärkmehl scheint chemisch nicht verschieden vom gewöhnlichen Stärkmehl zu seyn, und wird ebenfalls blau gefärbt vom Iodin *ebend.* Der einzige wesentliche Unterschied des Inulins vom Stärkmehl sey die Eigenschaft, von Iodin *gelb* gefärbt zu werden 181. Beleuchtung der übrigen, theils unwesentlichen, theils auf Irrthümern beruhenden Unterschiede 182. Darstellung des Inulins aus Georginenknollen mit kaltem Wasser (*Liebig*) und Ausbeute verschiedener Wurzeln 182.

Anhang. S. 183—190.

Extrait du Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem pour l'année 1833. S. 183—190.

Viertes Heft.

Metallurgie und Mineralogie. S. 191—213.

1. *Ueber einige Verbindungen des Wismuthoxydes mit Salpetersäure* von *Ad. Duflos.* S. 191—199.

Frühere Angaben 191. Bei Darstellung des Wismuthniederschlags ist freie Säure zu vermeiden 192. Behandlung des krystallisirten Salzes mit verschiedenen Wassermengen 193, zur Ausmittelung des zweckmässigsten Verfahrens 194. Auch nur Spuren von Salzsäure sind sorgfältigst zu meiden *ebend.* Ueber einige bei Bereitung dieses Präparates beobachtete Anomalien 195. Zerlegung des krystallirten Salzes und des Wismuthniederschlags 197, und des in der Flüssigkeit zurückbleibenden sauren Salzes 198. Fällung des Kupferoxyds und Wismuthoxyds aus ihren Lösungen durch kohlensauren Kalk in der Kälte und des Bleioxyds in der Hitze, und Scheidung des Blei's vom Wismuthe durch kaustisches Kali 196 *Anm.* Ueber das Wismuthhyperoxyd und die Nothwendigkeit, das Mischungsgewicht des Wismuths um $\frac{1}{4}$ zu vermindern, zur Erzielung einfacherer und naturgemässerer Formeln als Ausdruck der stöchiometrischen Zusammensetzung seiner Verbindungen 199.

2. *Analyse dreier Varietäten des kieselsauren Kupfers,* von *P. Berthier.* S. 199—205.

Das Kupfersilicat $C S^2$ findet sich in der Natur mit verschiedenen Verhältnissmengen von Wasser verbunden 205, nämlich im Dioptas mit 1 MG. *ebend.,* im Kieselmalachit von Canaveilles 199, aus Sibirien u. s. w. 201, mit 2 M. G. 202, und im Kupfersilicat von Sommerville mit 4 M. G. 204. Vorkommen bei Canaveilles 199. Varietäten des Sommervillits 203.

3. *Ueber das Geschlecht der Spinelle,* von *Aug. Breithaupt.* S. 206—210.

Uranoxydul ist, wie im Automolit 206, so auch im schwarzen americanischen Spinell das färbende Metall 209, während *Abich* in seinen Analysen Eisenoxydul dafür angegeben hat, welches

Digitized by Google

gar nicht darin vorhanden 208, 210. Uranoxydul scheint für Zinkoxyd, Eisenoxydul, Talkerde und Kalkerde zu vicariiren, oder isomorph mit denselben zu seyn 210. Die Primärform der Spinelle ist das Hexaëder und sie sind mithin als homöometrisch mit Korund zu betrachten 207. Ueber das specifische Gewicht der Spinelle *ebend.* Qualitative Prüfung des schwarzen oder Uranspinells 209.

4. *Neue Bestimmung der Uran-Phyllite*, von *Breithaupt*. S. 211—213.

Chalkolith 211 und Uranit als zwei verschiedene Species geschieden und mineralogisch beschrieben 212. Ueber den Strich als specifisches Kennzeichen *ebend.* Verhältniss ihrer Formen zu den Scheel- und Xanthinspäthen und Folgerung einer neuen Art von Isomorphismus daraus 213.

Zur organischen Chemie. S. 213—234.

1. *Ueber den Iodäther*, von *J. F. W. Johnston*. S. 213—219.

Durch Einwirkung von heisser Salpetersäure auf eine Lösung des Iodins in Alkohol erzeugt 213. Weicht im Verhalten ab von Hydriodäther 214; liefert unter gewissen Umständen *Faraday's* Iodkohlenwasserstoff in 1 bis 2 Zoll langen prismatischen Krystallen 215, 218, 219, unter anderen *Serullas's* Iodkohlenstoff 218; scheint aber kein Iodoxyd zu enthalten 217, 219.

2. *Die Diastase der Herren Payen und Persoz*, von *F. V. Raspail*. S. 220—222.

Darstellung aus gekeimter Gerste 220. Scheint wesentlich aus löslicher Stärke, mit mehr oder weniger Kleber vermengt, zu bestehen 221. Ein gewöhnlicher Mehlaufguss wird mithin nicht nur die Stelle derselben vertreten, sondern reines Wasser sogar die beste Diasse nach dem Verfasser seyn 222. Einige Bemerkungen der Herren *Payen* und *Persoz* über ihre Diastase *ebend. Anm.*

3. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper*, von Dr. *Reichenbach*. — Zwölfte Fortsetzung. *Ueber das Naphthalin des Herrn Laurent und das Paranaphthalin des Herrn Dumas*. S. 228—234.

Widerlegung der Ansicht, dass Naphthalin ein Bestandtheil der Steinkohlen und des Steinkohlentheeres sey, und durch Anwendung von Kälte, so wie durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff 224, oder von Chlorgas sich ausscheiden lasse 225. Der Irrthum der Herren *Dumas* und *Laurent* beruht darauf, dass sie nicht mit reinem Steinkohlentheere, sondern mit einem durch zu hohe Temperatur theilweise zersetzten, wobei jederzeit eine verhältnissmässige Menge von Naphthalin darin sich erzeugt, arbeiteten 227. Darum lässt sich auch in den Steinkohlen nicht wohl bereits fertig gebildetes Naphthalin erwarten, indem nicht einmal blose Verkohlung, sondern erst starkes Glühen derselben, Naphthalin daraus bildet 229. In der That ist der Name *Steinkohle* irre leitend, da dieselbe, als eine durch mässige Hitze leicht zersetzbare Kohlenwasserstoffverbindung, dem Holz und anderen organischen Substanzen in chemischer Hinsicht viel näher steht, als der Kohle 231. Auch liefern Alkohol, Aether und andere, sicherlich von Naphthalin

Digitized by Google

freie, Kohlenwasserstoffverbindungen ebenfalls Naphthalin durch Verrussung in glühenden Röhren *ebend.* und zwar am reichlichsten in der Weissglühhitze 232. Ueber das Interesse, welches Herr *Dumas* der Frage über die Präexistenz des Naphthalins in den Steinkohlen für die Geologie beimisst, und über die Wahrscheinlichkeit, dass die Steinkohlen, der Ansicht *Dumas* entgegen, ihre Bildung durchaus keiner hohen Temperatur verdanken und im Schoosse der Erde nie einer solchen ausgesetzt waren *ebend.* Berichtigung einer unrichtigen Angabe des Herrn *Laurent*, den Entdecker des Naphthalins betreffend 233. Widerlegung von *Connel's* Ansichten über Entstehung des Naphthalins 235, und Nachweisung, dass dessen Erfahrungen, richtig gedeutet, mit des Verf. Ansichten und Beobachtungen ganz übereinstimmen 234. (Beschluss im folgenden Hefte.)

Anhang. S. 235 — 238.

1. *Extrait du Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem, pour l'année* 1833. (Beschluss von S. 190.) S. 235 — 238.

2. *Anzeige für chemische Fabriken und Laboratorien.* S. 238. Verkauf von Titanoxyd (Rutil).

Fünftes Heft.

Zur organischen Chemie. S. 239 — 248.

Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper, von *Dr. Reichenbach.* — Zwölfte Fortsetzung. *Ueber das Naphthalin des Herrn Laurent und das Paranaphthalin des Herrn Dumas.* (Beschluss von S. 234.) S. 239 — 248.

Ueber das sogenannte Paranaphthalin 239, dessen Darstellung 240, und sehr wahrscheinlich zusammengesetzte Natur 243. Die Vergleichung seiner physischen 243 und seiner chemischen Eigenschaften mit denen des gewöhnlichen Naphthalins 245, berechtigt nämlich zu der Annahme, dass es lediglich eine Verbindung dieses letztern mit Paraffin und mit einem an Luft und Licht gelb werdenden Körper eigenthümlicher Art sey 247. Auch hat der verewigte *Vogel* zu Baireuth bereits vor 28 Jahren unter dem Namen „flüchtiges Harz des Bernsteins" das Paranaphthalin schon beschrieben 248.

Zur Geologie und Hydrologie. S. 249 — 285.

1. *Ueber die merkwürdigen Quellenverhältnisse des westlichen Abhanges des Teutoburger Waldes*, von *Gustav Bischof* in *Bonn.* S. 249 — 274.

Verschiedenheit der Quellen-Verhältnisse im *Teutoburger Wald* und im Schiefergebirge des *Rhein's* 249. Eigenthümliche Structur-Verhältnisse in dem Flötzgebirge des erstern 251. Vorkommen der süssen Quellen im Quadersandsteine 254. Versinken der *Becke* in die Spalten des Kreidegebirges 255. Quellen des

Digitized by Google

Jordan's, der *Lippe* u. s. w. 256. Gasentwickelung aus den letzteren 257 und aus einer Therme 258. *Paderquellen*, deren Temperatur, Vorkommen u. s. w. 259. Gasentwickelung aus denselben 260. Die Wasser scheinen sich nicht in den Schichtungsflächen fortzubewegen 262, was wichtig für die Erbohrung artesischer Brunnen 262. Gasgehalt einiger warmer *Paderquellen* 263. Alle Gasexhalationen aus süssen Quellen der dortigen Gegend bestehen aus einer an Sauerstoff ärmeren Luft 264. Ursprung dieser Gasexhalationen *ebend.* Ursprung der Kohlensäure in Brunnenwassern 265. Die Bestimmung der mittlern Temperatur der Luft durch Quellen kann sehr unzuverlässige Resultate geben 266. Vorzügliche Bestandtheile einiger *Paderquellen ebend.* Entgegengesetztes Verhalten der Quellen auf den *Canarischen* Inseln hinsichtlich der Temperatur 267. Die artesischen Brunnen haben durchaus eine die mittlere Luftwärme übersteigende Temperatur, was für die Temperatur-Zunahme nach dem Innern der Erde zuspricht 268. Die in ihrer Temperatur veränderlichen Quellen eigenen sich vorzugsweise zur Bestimmung der mittlern Luftwärme 269. Hierüber angestellte Beobachtungen im *Brohl*thale *ebend.* Wie man sich die Canäle der Paderquellen zu denken habe 270. Versinken verschiedener Bäche in das zerklüftete Kreidegebirge *ebend.* Artesische Brunnen in der westphälischen Niederung 273. Temperatur der in *Münster* 274.

2. *Die Adelheidsquelle zu Heilbrunn*, mitgetheilt vom *Herausgeber*. S. 275—285.

Wetzler's Schrift über dieselbe und historische Notizen 275. Neueste Analyse von *Fuchs* 277. Ist eine alkalisch-muriatisch-salinische, an Iod- und Bromnatrium sehr reiche Quelle und enthält viel Kohlenwasserstoffgas *ebend.*, daher entzündlich auf der Oberfläche 275. 276. *Fuchs* bestimmte das Iodin durch Fällung des Wassers mit einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak 278, welche überhaupt ein ziemlich gutes Reagenz auf Iodin abgiebt 279. Ueber den, nach *von Holger's* Angabe, noch grössern Iodgehalt des sogenannten Kropfwassers zu Hall in Oesterreich ob der Ens 279, und dessen angeblichen Lithiongehalt, von welchem *Fuchs* keine Spur entdecken konnte 280. Ueber das auf galvanische Zersetzungs-Versuche von *Baumgartner* und *Koller* sich stützende Vorgeben, das Gasteiner Wasser enthalte um die Hälfte mehr Wasserstoff, als gewöhnliches Wasser 280, mit Beziehung auf die sehr wahrscheinlich missverstandenen, seit frühester Zeit bekannten Beobachtungen, dass überhaupt die bei Wassersetzung in dieser Weise entwickelten Gase (in Folge theilweiser Oxydation der positiven Drähte, selbst goldener nicht ausgenommen) kaum je im Verhältnisse der Wasserbildung auftreten 281. Merkwürdiger, Wiederholung verdienender Versuch *von Hauch's*, der ganz dieselben Resultate lieferte, welche angeblich beim Gasteiner Wasser erhalten wurden *ebend.* Die Wirkung des Gasteiner und ähnlicher an fixen Bestandtheilen armer, Wasser ist am naturgemässesten von ihrer grossen Reinheit und Weichheit abzuleiten — sie wirken gewissermaassen homöopathisch 282. Neue organische stickstoffreiche Säure in nordischen Quellen und von den Lappen zu Brodt verwandten Erden 283. (Vgl. S. 398 u. 488.) Ueber die stickstoffreichen Gasentwickelungen vieler Quellen, mit Rücksicht auf die vorige Abhandlung (S. [illegible]) und über das allgemein verbreitete Vorurtheil ausgezeichneter Heilwirkungen des Stickstoffgases *ebend.* Ueber die Wirkungen des Kohlenwasserstoffgases und dessen

Digitized by Google

Vorkommen in einigen Mineralwassern, so wie in Gestalt von Gasquellen (ewige Feuer) 284. Geognostische Verhältnisse in der Nähe der Adelheidsquelle 285. Erdöl- (Quirinusöl)-Quellen bei dem nahe gelegenen Bade Kreuth 286. Kräftige Heilwirkungen, namentlich in Fällen hartnäckigen Blasenleidens 287.

Zur Mineralogie. S. 287—293.

1. *Ueber ein neues Eisen-Erz aus Nord-America*, von *Aug. Breithaupt.* S. 288—289.

Charaktere 288. Hexaëdrische Spaltbarkeit *ebend.* Enthält, neben Titansäure und Thonerde, *Talkerde* als vicarirenden Bestandtheil (magnesisches Eisenerz, Talkeisenerz) 289.

2. *Notiz über den Silberkies oder Sternbergit*, von *Aug. Breithaupt.* S. 289—291.

Neues Vorkommen zu Schneeberg auf Silberblende 290, besteht aus Schwefeleisen und Schwefelsilber *ebend. Anm.* und muss desshalb zur Ordnung der Kiese gezählt werden 291.

3. *Neue Bestimmungen specifischer Gewichte verschiedener Mineralien und anderer Körper*, von *Aug. Breithaupt.* S. 291—293.

Notiz. — *Constanter krystallektrischer Funken beim Gefrieren des Wassers unter der Luftpumpe*, beobachtet vom Prof. *Pontus* zu *Cahors.* S. 294.

Sechstes Heft.

Zur organischen Chemie. S. 295—340.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper*, von *Dr. Reichenbach.* — Dreizehnte Fortsetzung. *Das Picamar* (vgl. Bd. VII. S. 274.) S. 295—316.

Das bittere Princip unter den Erzeugnissen der trockenen Destillation 295; dessen Darstellung durch wiederholte bebrochene Destillation des Theeres, durch Behandlung der schwersten und bittersten Fractionen mit Aetzkalilauge 296, durch Reinigung der dadurch gebildeten Krystalle von Picamarkali 297 (vgl. S. 308), durch Zerlegung derselben mittelst Phosphorsäure und wiederholte Destillation 297. Zeichen der Reinheit *ebend.* Physische Eigenschaften dieses neuen öligen Körpers 299 und Begründung seines Namens 301. Chemisches Verhalten, insbesondere zum Sauerstoffe 302; ist an und für sich nicht entzündlich 303. Verhalten zum Chlor, von dem das unreine gebläuet, das reine unter Moderbildung zersetzt wird 304, zum Brom *ebend.*, zum Iodin und zu anderen Elementen 305; zur Schwefelsäure, welche concentrirt als Reinigungsmittel dienen kann 306, und zu anderen Säuren *ebend.*, von denen die Essigsäure, im *concentrirten* Zustand, eines der vorzüglichsten Lösungsmittel ist 307. Verbindet sich schwierig mit wässerigen Säuren 307, 308, löst aber viele krystallisirte 307, während andere ungelöst bleiben 308. Verhalten zum Kali, womit es zu einer krystallinischen Verbindung, Picamarkali (vgl. S. 297),

Digitized by Google

zusammentritt 308, deren Eigenthümlichkeiten genauer beschrieben werden 309. Weingeist, ein Reinigungsmittel *ebend.* Es wird durch die schwächsten Säuren und selbst vom Wasser theilweise zersetzt; reagirt alkalisch 310. Ungefähres Mischungsverhältniss 311. Verhalten zu anderen Basen (vgl. S. 303), von denen Kalk 311 und Baryt durch Unlöslichkeit ihrer Verbindungen sich auszeichnen 312. Picamar-Ammoniak *ebend.* Picamarwasser 312 und wasserhaltiges Picamar reagiren weder sauer noch alkälisch auf Pflanzenpigmente 313. Viele krystallisirte Salze lösen sich darin, zum Theil unter wechselseitiger Zersetzung (vgl. S. 303), andere werden nicht gelöst 314. Verhalten verschiedener Reagentien zum Picamarwasser 302. 315. Verbindung mit Bleioxyd 315. Verhalten einer Lösung des Picamars in Weingeist zu einigen geistigen Salzlösungen 316. (Beschluss im nächsten Hefte.)

2. *Ueber das Chlornaphthalin*, von *Aug. Laurent.* S. 316—325.

Bei Behandlung des Naphthalins mit Chlor bildet sich unter Salzsäure-Entwickelung eine feste und eine ölige Verbindung, von welchen erstere durch Aether rein abgeschieden werden kann 317, während die flüssige nicht vollständig von der festen zu trennen ist 318. Verhalten des festen Chlorürs *ebend.* Analyse 320; besteht aus $C^5 H^3 + Cl$ 321. Verhalten des öligen Chlorürs *ebend.* Analyse 322; erscheint als eine Mischung des vorigen mit wahrem Chlornaphthalin $= C^5 H^4 + Cl$ 323. Das feste Chlorür scheint durch Zersetzung des wahren Chlornaphthalins vom Chlor *ebend.*, nach Analogie der Einwirkung des Chlors auf das ölbildende Gas und auf den Kohlenwasserstoff des künstlichen Terpenthinölkampfers, erzeugt zu werden 324.

3. *Zusammenstellung neuerer Erfahrungen über Elementarzusammensetzung und chemische Constitution verschiedener organischer Verbindungen*, von *Ad. Duflos.* S. 325—340.

1. *Kreosot*, analysirt von *Ettling* 325.

2. *Citronsäure*, nach *Berzelius*, *Liebig* und *J. Gay-Lussac* 326. Merkwürdige Anomalien in Hinsicht auf das Mischungsverhältniss der drei verschiedenen Arten wasserhaltiger Säure, welche, gleich dem Verhalten einiger Salze in höherer Temperatur, an die Erscheinungen beim Oxamid u. s. w. erinnern 327. Verschiedene Arten citronsaurer Salze und theilweise anomale Mischungsverhältnisse derselben 328. Analyse des citronsauren Silberoxyds 330.

3. *Brenzcitronsäure* nach *Dumas* 330. Verhalten der Citronsäure bei der trockenen Destillation 331. Darstellung des neutralen Bleioxydsalzes 332 und Analyse desselben 333. Zusammensetzung der Säure 334. Handgriffe bei Elementaranalysen, die hygrometrische Feuchtigkeit der Luft betreffend *ebend.* Analyse des zwiefachsauren Bleioxydsalzes 336. Einwendungen und Erinnerung an *Gruner's* Untersuchungen der Brenzweinsäure (*Duflos*) 337 *Anm.*

4. *Aepfelsäure* nach *Liebig* 337. Darstellung 338; ist *isomer* mit der Citronsäure 339. Verhalten des äpfelsauren Silberoxyds und einiger anderer Salze *ebend.*

Chrom. S. 340—347.

1. *Verbindungen der Chromsäure mit Chlormetallen*, von *E. Péligot.* S. 340—343.

Digitized by Google

Das Chlor vertritt in diesen Salzen die Stelle des Sauerstoffs 340. Woran diese Verbindungen sich anschliessen *ebend. Anm.* Darstellung und Analyse des zwiefach chromsauren Kaliumchlorids 341. Andere analoge Verbindungen 342. Analyse des Ammoniaksalzes 343.

2. *Verbindungen des Chroms mit Fluor und Chlor* S. 343 — 347.

Das Chromfluorid enthält nach *H. Rose* 5 Doppelatome Fluor auf ein At. Chrom 344, woraus sich auf die Existenz einer entsprechend zusammengesetzten Ueberchromsäure schliessen lässt 345. Das flüchtige rothe Chromchlorid *ebend.* ist zwiefach chromsaures Chromchlorid 345. (Vgl. S. 341 *Anm.*) Erfolglose Versuche, analoge Selen- 346, Brom- und Iod-Verbindungen darzustellen 347.

Anhang. — *Ueber die hessischen Schmelztiegel und Retorten* vom Geh. Hofr. u. Comth. *Wurzer* in Marburg. S. 347—350.

Technische 347 und geschichtliche Bemerkungen 348. Analyse des Thons und Sandes, die dazu verwandt werden 349. Preiscourant *ebend.*

Siebentes Heft.

Zur organischen Chemie. S. 351 — 383.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper*, von *Dr. Reichenbach.* — Vierzehnte Fortsetzung. *Das Picamar* (Beschluss von S. 316) S. 351—367.

Verhalten zum Alkohol, Aether, zu den empyreumatischen Grundstoffen und ähnlichen, zwischen anorganischen und organischen die Mitte haltenden, Körpern 351. Scheidung vom Kreosot 352. Verhalten zu den organischen Körpern 353. Enthält das Indigblau nur im siedenden Zustand aufgelöst 354. Auf den lebenden Organismus äussert es wenigstens keine auffallenden Wirkungen 355. Es ist ein Educt aus den Empyreumaticis und einer der Hauptbestandtheile des Theers in Hinsicht auf Menge *ebend.* Uebersichtliche Vergleichung des Picamars mit dem Kreosot und Hervorhebung ihrer unterscheidenden Merkmale und Eigenschaften 357. Ueber die Schwierigkeit der Untersuchungen dieser Gattung und die Unerlässlichkeit einer in das feinste Detail eingehenden Darstellung 359. Weitere Ausführung des Bereitungsverfahrens und specielle Erläuterung der einzelnen Momente desselben 360. Ueber das die blaue Färbung der Picamarkrystalle beim Zutritte der Luft bewirkende Princip 365 und die ungemein grosse Schwierigkeit, ganz farbloses Picamar zu gewinnen 367.

2. *Xyloïdin*, von *H. Braconnot.* S. 368—371.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl und andere organische Grundstoffe dargestelltes neues Princip 369. Eigenschaften *ebend.*; kann als im Wasser unlöslicher Firniss benützt werden 370. Ist so klar, dass sich Linsen daraus verfertigen lassen *ebend.* Ueber Wirkungslosigkeit concentrirter oder mit Alkohol vermischter Salpetersäure auf viele von wässeriger Salpetersäure leicht zersetzbare Körper 368 *Anm.*

Digitized by Google

3. *Zusammenstellung neuerer Erfahrungen über Elementarzusammensetzung und chemische Constitution verschiedener organischer Verbindungen*, von *Ad. Dufloe.* (Fortsetzung von S. 340) S. 371.

5. *Künstliche Aepfelsäure Scheele's* nach *Guérin-Varry* 371. Ueber den ihr vom Verf. beigelegten Namen *acide oxalhydrique* 371 *Anm.* Bereitung 372, Eigenschaften und Analyse 373. Vielleicht krystallisirbar 374. Verhalten zu Säuren und Vergleichung der Ausbeute, je nachdem man Gummi, Stärkmehl oder Zucker zur Darstellung anwendet *ebend.* Salze 375.

6. *Chinasäure* nach *Liebig* 376. Zerlegung derselben 377 und einiger Salze, deren Resultate mit *Baup's* nicht ganz übereinstimmen 378.

7. *Phosphorweinsäure* entspricht nach *Liebig* nicht der Weinschwefelsäure, sondern vielmehr der Aetherschwefelsäure 379. Krystallformen des Barytsalzes 380.

8. *Ueber die chemische Constitution organischer Zusammensetzungen* nach *Berzelius* 380, nach welchem Aether und Alkohol als Oxyde eigenthümlicher aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzter Radicale betrachtet 382 und *rationelle* stöchiometrische Formeln von den *empirischen* unterschieden werden müssen 383.

Verbrennungserscheinungen. S. 384—397.

1. *Einige Beobachtungen über den Phosphor*, von *John Davy.* S. 384—390.

Beachtungswerthe Anomalien bei dessen Verbrennnung im Sauerstoffgas und in atmosphärischer Luft in Hinsicht auf wandelbare Intensität der Lichtentwickelung 385. Einfluss verschiedener Grade des Drucks und der Wärme dabei 386, so wie luftfreien und lufthaltigen Wassers 387. Dämpfe, welche das Leuchten des Phosphors vernichten *ebend.*; wozu auch das durch gewöhnliche Eisenfeile entwickelte Wasserstoffgas gehört, während das aus reinem Stahl entwickelte das Licht des Phosphors nicht auslöscht 389. Winke über praktische Benützung dieser Beobachtungen 389.

2. *Einige Bemerkungen über Bereitungs- und Behandlungsweise des Platinschwammes zum Gebrauch in Döbereiner's Apparat zur Entzündung des Hydrogens*, von *Rud. Böttger.* S. 390—397.

Verschiedene Formen der Platinzünder 391. Vorsichtsmaassregeln bei Auflösung des Platins und bei Fällung 391 und Auswaschen des Platinsalmiaks 392. Verhalten desselben zu Wasser und Alkohol *ebend.* Salpetersaures Quecksilberoxydul, das empfindlichste Reagens darauf *ebend. Anm.* Verhalten der Spülwasser bei der Destillation 393. Vorsichtsmaassregeln bei Darstellung des Schwammes, wobei viel auf die zur Basis dienende Drahtvorrichtung ankommt 394. Baumwolle (nicht Schafwolle) das beste Verpackungsmittel der Platinschwämme 395. Uebersilberter Kupferdraht und Eisendraht eignen sich nicht zur Befestigung des Platinschwamms anstatt der Platindrahtgeflechte *ebend.* Schönes

Digitized by Google

Farbenspiel beim Erhitzen des erstern mit Platinsalmiak *ebend. Anm.* Eben so ist verkohltes mit Platinsalmiak überzogenes Papier und damit bestrichene Platinfolie wenig dazu geeignet 396.

Vermischte Notizen. S. 397 u. 398.

1. *Nachträgliche Bemerkungen über den Silber-Kies*, von *Aug. Breithaupt.* S. 397.
2. *Morphingehalt des Mohnsamens*, nach *Accarie.* S. 398.
3. *Quellsäure und Quellsatzsäure*, nach *Berzelius.* S. 398.

Achtes Heft.

Zur organischen Chemie. S. 399—419.

Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper, vom Dr. *Reichenbach.* — Funfzehnte Fortsetzung. *Ueber die Heilwirkungen und die Bereitung des Kreosots.* S. 399—419.

Winke, die therapeutische Anwendung des Kreosots und das dabei einzuschlagende Verfahren betreffend 401. 404. Kreosotwasser verglichen mit dem *Binelli*'schen in Hinsicht auf Gehalt und Wirkung *ebend.* Das Kreosot erregt leicht Entzündung *ebend.* und bisweilen selbst zum Theile ziemlich starke Blutungen, was indess als günstiges Zeichen zu betrachten 403. Ueber Heilung von Lungensuchten damit 405, wobei man es vielleicht am zweckmässigsten in Dampfgestalt einathmen lässt 407. Ueber die ausgezeichnete blutstillende Wirkung desselben 408. Scheint, äusserlich angewandt, nie zurücktreibend zu wirken *ebend.* Warnung vor einer gefährlichen Verunreinigung des Kreosots mit einem giftigen, ungemein schnell und heftig Brechen erregenden, ebenfalls im Theere vorhandenen, noch genauer zu untersuchenden Stoff 410. Krankheitsfälle 411 ff. Complicirter Beinbruch mit Brand 412. Verbrennung, Kopfschmerz (wobei das Kreosot Blasen zog), syphilitische 413 und andere hartnäckige Geschwüre 415. Krätze 414. Verwundungen 416. Ruhr 417 und verschiedene andere minder verbürgte Fälle 419. Oeffentliche, dem Kreosot günstige, Stimmen 419.

Mineralwasser. S. 420—440.

Die Bedeutung der Mineralquellen und der Gasexhalationen bei der Bildung und Veränderung der Erdoberfläche, dargestellt nach geognostischen Beobachtungen und chemischen Untersuchungen, von *Gust. Bischof.* — Dritter Abschnitt. *Bildung des Eisenockers, des Braun- und Gelbeisensteins des Sphärosiderits in und durch Mineralquellen, und durch Kohlensäuregas-Exhalationen.* S. 420—438.

Vorkommen bedeutender Quantitäten von Eisenoxydhydrat und von kohlensaurem Eisenoxydul bei *Wehr* in der Nähe des *Laacher See's* 420. Bildung derselben 422. Wahrscheinliche Hebun-

Digitized by Google

gen dieser Absätze 422. Merkwürdiges Vorkommen von Eisenocher und Sphärosiderit bei Burgbrohl 423. Bildung des letztern aus dem eisenhaltigen Mineralwasser von oben nach unten 424. Diese Quellen fördern bei Weitem mehr Wasser und Eisen zu Tage, wenn ihr Abfluss befördert wird 425. Die meisten Spalten im Gebirge bilden oben offene, unten geschlossene Kanäle 426. In früheren Zeiten haben diese Eisenquellen bei Weitem mehr Eisen zu Tage gefördert, als jetzt *ebend.* Römische Bauüberreste, Altarstein-Münzen u. s. w. auf einer verschütteten Mineralquelle gefunden 427. Deutliche Umwandlung des Eisenochers in Brauneisenstein 429 u. 432. Relatives Alter der verschiedenen Lager auf der verschütteten Mineralquelle 429. Wie viel Brauneisenstein die sämmtlichen Mineralquellen in den Umgebungen des Laacher See's in 1000 Jahren absetzen können 430. Gangförmige Adern von Brauneisenstein in dem Trass und in anderen Gebirgsgesteinen durch Mineralquellen gebildet 431. Eine einzige eisenhaltige Mineralquelle kann in 1000 Jahren einen nicht unbedeutenden Eisenerz-Gang bilden 432. Eisenocher-Lager in der *Auvergne*, in *Vivarais* und bei *Carlsbad* 433. Der Spatheisenstein und Brauneisenstein in Gängen rührt von Mineralwassern her, ebenso der Sphärosiderit in Lagern 434. In dem *Siebengebirge* ist die vulkanische Thätitigkeit so ganz erloschen, dass sich nicht einmal mehr Kohlensäure-Exhalationen zeigen 436. Bildungen der Wiesen-, Sumpf- und Morast-Erze aus Quellen *ebend.* Eisenhaltige Wasser haben auch häufig lose steinige Massen und Sand cementirt 437.

2. *Darstellung und Eigenschaften der Quellsäuren*, von *J. J. Berzelius.* S. 438—440.

Zur Mineralogie. S. 441—446.

1. *Neue Bestimmungen specifischer Gewichte verschiedener Mineralien*, von *Aug. Breithaupt.* S. 441—444.
2. *Die Krystallisation des rothen Nickelkieses*, von *Aug. Breithaupt.* S. 444—445.
3. *Krystallisation des Antimonnickelkieses*, von *Demselben.* S. 445—446.

Verbesserungen.

Bd. VII. S. 142. Z. 6 von oben statt „Kohle" lies Lauge.
- VIII. - 64. - 7 von unten statt „lungensüchtig" lies für lungensüchtig gehalten worden.
- - - 65. - 5 von oben statt „lungensüchtig" lies für lungensüchtig gehalten.
- - - 403. - 21 von oben statt „und" lies jedoch nur.
- - - 404. - 22 von oben nach „Stellen" fehlt weil ausserdem leicht die ganze Wunde in Entzündung geräth.

Digitized by Google

Zur organischen und medicinischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper,*

vom

Dr. *Reichenbach.*

Zehnte Fortsetzung.

Das Pittakall.

Die Mühseligkeit, das Pikamar bis an die äusserste Grenze absoluter Reinheit zu bringen, und der davon unzertrennliche Zeitverlust haben es mir bis jetzt unmöglich gemacht, die versprochene Abhandlung darüber zu der Vollendung zu bringen, ohne welche ich sie nicht gerne der Oeffentlichkeit übergeben möchte. Bevor ich dahin gelangt seyn werde, will ich von einem andern neuen Stoffe vorläufige Nachricht mittheilen, der ihn vielleicht an Interesse noch überwiegt und dadurch den kurzen Verschub einigermassen entschuldigen wird.

Wenn man noch unreines Pikamar, wie ich es im 5ten Hefte des VII. Bds. *von diesem Jahrbuche* S. 274 angegeben habe, in etwa 50 Th. käuflichen Weingeistes löst, und dann einige Tropfen Barytwasser hinein fallen lässt: so wird die *farblose Flüssigkeit plötzlich prachtvoll hochblau* und nach fünf Minuten indigblau. Nimmt man zu dem Versuche Buchenholztheeröl, und zwar von bebrochenen Destillationen diejenigen Abhübe, welche schwerer sind als Wasser, so gelingt der Versuch auf dieselbe Weise, nur etwas weniges unreiner. Die blaue Farbe hält eine Stunde lang an, und schlägt dann langsam in blassroth um.

Nimmt man Theeröl von angegebener Schwere und

Digitized by Google

mengt es so lange mit Kalilauge, bis seine freie Säure so weit abgestumpft ist, dass nur noch eine schwache saure Reaction auf Lackmus übrig bleibt, entfernt die Lauge, giesst Barytwasser auf das Oel, und rührt es nun an der Luft fleissig damit um: so wird das Barytwasser blassroth, das Oel aber, wo es mit der Luft in Berührung kömmt, schnell blau, so dass es in etlichen Minuten durchaus *tief und lebhaft blau* gefärbt erscheint. Die Farbe dauert einige Stunden, dann dunkelt sie und geht langsam in Schwarz über.

Wirft man trockenes Barythydrat in Theeröl, welches man zuvor durch Kali beinahe säurefrei gemacht hat, und zerrührt es damit: so nehmen alle jene Theile des Oeles, welche mit der Luft in Berührung kommen, indigblaue Färbung an, und setzt man das Zerrühren lange genug fort, so wird das ganze Oel lebhaft dunkelblau.

Diese Erscheinungen erfolgen nicht blos bei solchem Theere, der, wie gewöhnlich, aus eisernen Kohlöfen oder eisernen Kühlungen herrührt, sondern auch dann, wenn die Verkohlung, Dampfleitung und Abkühlung in ganz eisenfreien Gefässen bewirkt wird.

Es giebt noch viele Fälle, in welchen diese überraschende und durch ihre Intensität und Schönheit auffallende blaue Farbe im Theeröle zum Vorscheine kommt. Bei gleicher Behandlung ruft sie aber nur Baryt ins Daseyn, nicht aber Kalk, Talkerde, Kali, Natron, Ammoniak, Kieselfeuchtigkeit u. s. w.; alle diese bringen nur röthlichbräunliche oder gelblichbraune Farben hervor, es sey denn, dass man ganz andere Wege damit einschlage, wo es dann auch wieder möglich wird, zu demselben Ziele zugelangen.

Der Grund dieser Erscheinungen liegt in einer eigenthümlichen neuen blauen Substanz, die es mir gelungen ist, rein abzuscheiden. Unter den verschiedenen Methoden, welche ich zu ihrer Isolirung ausgemittelt habe, schwanke ich noch in der Wahl, welche die beste und vortheilhafteste sey und sich am zweckmässigsten zur öffentlichen Mittheilung eigene. Bis ich nun hierüber, nach Vollendung

Digitized by Google

der Versuche, die ich jetzt unter den Händen habe, mit mir selbst einig geworden seyn werde, will ich die Beschreibung derselben verschieben und ihr einstweilen eine kurze Schilderung des neuen Körpers vorangehen lassen. Da ich die Erzeugung desselben angegeben habe, die leicht zu controliren ist, so wird man mir vielleicht die kleine Unregelmässigkeit diessmal nachsehen, dass ich die Charakteristik der Reinigung voranstelle. Diese Bitte hoffe ich noch weiter damit entschuldigen zu dürfen, dass der gegenwärtige Aufsatz überhaupt nur bestimmt ist, nicht sowohl eine geordnete Abhandlung über seinen Gegenstand auszumachen, als vielmehr nur zur vorläufigen Nachricht davon zu dienen. Mit Systematik mich über ihn zu verbreiten, wird mir erst erlaubt seyn, wenn ich zuvor mein Wort gelöst haben werde, das für eine Auseinandersetzung der Verhältnisse des Pikamars gegenwärtig verpfändet ist.

Zur Benennung des neuen Stoffs erlaube ich mir einstweilen das Wort Pittakall vorzuschlagen, von ἡ πιττα und το καλλον.

Die Summe der Beobachtungen, die ich bis jetzt darüber gesammelt habe, führen mich zu der Ansicht, dass ich es mit einem neuen Grundstoffe der trockenen Destillation zu thun habe, der sich den wenigen Körpern anreiht, welche sich um den Indig gruppiren, wie Cörulin, Phönicin, Indigblau u. s. w. Indig selbst ist er durchaus nicht; aber man wird bald sehen, dass er um nichts weiter davon absteht, als etwa auch das aus jenem hervorgegangene Phönicin und Cörulin, die kein Indigblau sind, ob sie gleich indigblau aussehen und aus Indigblau herausgebildet sind. Man ist bis jetzt gewöhnt, das Indigblau als Prototyp seiner Gattung anzusehen: wenn aber das Phönicin und Cörulin, welche, so zu sagen, das Reinigungsfeuer der Schwefelsäure passirt haben, und das Pittakall, das von der Verkohlung seine Abkunft herleitet, verwandte Stoffe sind: so könnte es sich vielleicht finden, dass das Indigblau eher der zusammengesetztere unter diesen Körpern wäre als der einfachere. Die hochwichtigen Aufklärungen, die wir den

Digitized by Google

tiefen Forschungen *Liebig's* über die Benzoësäure verdanken, könnten möglichen Falls auch über den Indig Verbreitung erlangen und in ihm ein jener ähnliches Verhältniss aufdecken, das die noch schwebenden Dunkel lichtete.

Aus seinen Lösungen flockig niedergeschlagen, oder von ihnen durch Abdampfen getrennt, vereinigt sich das Pittakall zu einer trockenen, festen, brüchigen und abfärbenden dunkelblauen Masse, im Bruche matt und von Aussehen wie Indig. Durch den Strich erhält es wie dieser Metallglanz und erscheint gefeuert, wie man es in der Handelssprache zu nennen pflegt. Dieser Glanz ist aber schöner und tritt noch bereitwilliger hervor, als das Indigfeuer. Es geht vom Kupferfarbigen des letztern bis zum reinsten Messinggelb, nach Maassgabe der Reinheit, und hat im Mittel ein herrliches Goldgelb, das auf dunkelblauem Grund überaus schön sich ausnimmt. Dieser Goldglanz ist nicht blos die Folge des trockenen Striches, wie beim Indig, sondern erscheint freiwillig beim blosen Auftrocknen, wie auf Carthamin, ja selbst auf feinen Häuten, die es nach Art des Kalks auf Wasser schwimmend zu bilden pflegt. Bis jetzt habe ich es gewöhnlich mit Moder verwickelt erhalten, in dessen Gemeinschaft es trüblich grünbraun aussieht; trennt und reinigt man es aber von diesem, so wird der Goldglanz so herrschend, dass man es ohne denselben gar nicht darstellen kann, dass alles, was man damit benetzt, Porcellan, Glaswerk, Papier, Leinwand u. s. w. ohne Unterschied, auf blauem Grunde vergoldet erscheint, und selbst wenn man es nass anreibt, die verletzten Stellen beim Auftrocknen sogleich wieder in ihren metallisch glänzenden Goldüberzug sich kleiden.

Es ist geruch- und geschmacklos.

Es ist nicht flüchtig. In mässiger Wärme erleidet es keine Veränderung, in höherer verkohlt es sich, und zwar ohne ammoniakalischen Geruch. Kurz ehe die Verkohlung eintritt, wird es braun wie Moder, vom dem es überhaupt nicht allzufern zu stehen und in welchen es unter Umständen übergehen zu können scheint. Die Kohle hinterlässt nach dem Einäschern keinen rothen Rückstand.

Digitized by Google

Im reinen Zustande wird es vom Wasser aufgenommen. Jedoch ist diese Aufnahme, wenn ich anders mich recht überzeugt habe, nicht sowohl eine Lösung, als vielmehr eine äusserst feine Suspension, die mit völliger Klarheit durch das Papierfilter geht. Lässt man sie in verdünntem Zustande mehrere Tage ruhig stehen, so sondert sich das Blau in dunkelvioletten Flocken ab, sinkt zu Boden und das darüber stehende Wasser wird vollkommen farblos und klar; dabei ist keine bemerkbare Zersetzung vor sich gegangen. Ist jedoch die Lösung concentrirt, so habe ich eine solche Abscheidung nicht wahrgenommen.

Weder auf Lackmus noch auf Curcuma reagirt diese Lösung, und das Pittakall zeigt sich vollkommen indifferent.

Es hält das reflectirte Licht und die Sonnenstrahlen ohne Veränderung, sowohl trocken als nass, aus.

Die atmosphärische Luft bringt unter denselben Umständen darin keine Zersetzung hervor, wenigstens innerhalb 6 Monaten nicht, seit welchen ich ihren Einfluss beobachtete. Man kann es auch mit Aetzkalien im benezten Zustande längere Zeit der Luft aussetzen, ohne dass eine Einwirkung sich zeigte. Es lässt sich mit Wasser und und wässerigen Alkalien ohne Nachtheil lange hinfort kokochen.

Etwas verdünnte Schwefelsäure löst es kalt auf, ohne es zu zersetzen. Die Farbe der Auflösung zieht vom Veilchenblauen mehr gegen das Carmoisinrothe hinüber. — Salzsäure bewirkt ebenfalls Auflösung mit Richtung gegen das Rothblaue. — Salpetersäure zersetzt es. — Essigsäure löst es reichlich mit morgenrother Farbe auf, die beim Zusatze von überschüssigen Alkalien schnell in das ursprüngliche reine Hochblau zurückkehrt.

In Alkalien ist es absolut unlöslich. Sie schlagen es alle nicht blos aus Säuren nieder, sondern selbst aus seiner Lösung im Wasser. Giesst man in letztere concentrirte Kalilauge, so wird die hochblaue Färbung etwas veilchenblau; nach kurzer Ruhe trübt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich blaue Flocken aus. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich *krystallisirt, als feine*

Digitized by Google

Nadeln, die das unbewaffnete Auge nicht zu erreichen vermag. Kalkwasser fällt das Pittakall ohne rothen Stich, und giebt ihm einen kalten dunkelblauen Farbenton im Gegensatze der Wärme der Farbentinten, die das Kali und die Schwefelsäure ihm verleihen. Wenn es in schwacher Essigsäure gelöst ist, so reicht der blose Duft des Ammoniaks hin, sein Hochblau herzustellen. So haltbar sonst seine Farbe ist, so ist es doch in diesem Zustande so empfänglich für den Wechsel, dass es das Lackmus an Empfindlichkeit merklich übertrifft, und auf Quantitäten von freier Säure oder Alkali reagirt, wo das Lackmus längst stumm geworden.

Seine schwarzblaue Verbindung mit Kalk lässt sich in Essigsäure morgenroth auflösen, dann durch überschüssig zugesetztes Ammoniak das Pittakall in seinem ursprünglichen reinblauen Zustande daraus wieder herstellen.

Alkohol, Aether und Eupion lösen es nicht auf.

Es zeigt in starkem Maasse das Verhalten anderer Pigmente gegen die Metallsalze, sich mit ihren Oxyden zu verbinden und diese daraus zu fällen. Bleizucker, Zinnsalz, schwefelsaures Kupferammoniak, essigsaure Thonerde u. s. w. fällt es sämmtlich schön dunkelblau mit einem Stich ins Violette, der sein Feuer erhöht. Die Niederschläge zeigen die vortreffliche Eigenschaft, einerseits sich auch dann zu bilden und zu bestehen, wenn die Flüssigkeiten etwas vorwaltend sauer sind und Lackmus röthen, anderseits sich nicht zu ändern, wenn sie nicht nur neutralisirt, sondern selbst wenn sie mit reichlichem Ueberschusse von Aetzammoniak versetzt werden. Hierin lässt es einen technischen Werth durchblicken, der für Europa, das keinen Indig erzeugt, von unberechenbarer Wichtigkeit werden kann. Vorläufige Versuche, die ich mit Färberei angestellt habe, ergeben, dass sich das Pittakall auf Baumwolle und Leinen mittelst essigsaurer Thonerde und Zinnsalz recht gut befestigen lässt und diesen Stoffen eine dauerhafte blaue

Digitized by Google

Färbung ertheilt, die Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Urin und Wein ohne Anstand ertragen.

Ob nun das Pittakall ein primäres Erzeugniss der trockenen Destillation von Pflanzenstoffen sey und dann in diesem Falle sich in seiner essigsauren Lösung mit morgenrother Farbe im Holzessig und Theer befinde; oder ob es als ein secundäres auftrete, etwa wie das Naphthalin, und in diesem Fall erst aus den Bestandtheilen des Theeres sich unter Mitwirkung von Alkalien und atmosphärischer Luft erzeuge u. s. w. — diess und so vieles Andere, was ich hier noch unberührt liess, sind weitere Fragen, deren Erörterung ich auf die vorbehaltene gründlichere Abhandlung über diesen Gegenstand ausgesetzt seyn lassen muss.

Blansko, den 5. Mai 1833.

---

2. *Beiträge zur Zoochemie*,

von

Dr. *H. Wackenroder.*

(Fortsetzung von S. 405 — 417 des vorigen Bandes.)

V.

Eiweissstoff und Oxalsäure enthaltender Harn und Harngries.

Ein Mann von mittleren Jahren hatte schon seit längerer Zeit mit dem Harne bald mehr, bald weniger Harngries gelassen, und bei genauer Untersuchung mit der Sonde fand sich auch ein Stein in der Harnblase. Derselbe litt in Folge dessen an mancherlei Beschwerden, welche mit der Lithiasis vergesellschaftet zu seyn pflegen. Um nun einige Andeutungen für die anzuwendenden Mittel zu gewinnen, wurde sowohl der Harn, als auch der Harngries zu verschiedener Zeit einer chemischen Prüfung unterworfen. Hiernach wurde es für gut gefunden, dem Kranken zweifach-kohlensaures Kali in kleinen Dosen zu verordnen, wovon auch die guten Folgen nach mehreren Wochen ersichtlich waren; indessen wurde die Cur zufällig unterbrochen, so dass das Endresultat ungewiss geblieben ist.

Digitized by Google

Der Harn war anfänglich sehr trübe, und setzte einen starken, sehr schleimigen, etwas röthlich gefärbten Bodensatz ab. Derselbe zeigte die saure Reaction des normalen Harns und, nach dem langsam von Statten gehenden Filtriren, auch die oft vorkommende bräunlich-gelbe Farbe des gesunden Harnes. Beim Erhitzen des filtrirten Harnes schieden sich viele Flocken von coagulirtem Eiweissstoff aus. Der Gehalt an Eiweissstoff zeigte sich augenscheinlich variabel, und einmal so sehr vermehrt, dass der bis zum Kochen erhitzte Harn ganz gallertartig wurde. Aus den Prüfungen des Harnes mit den Alkalien, Säuren und Metallsolutionen u. s. w. ging ebenfalls die Gegenwart von Eiweissstoff hervor, zugleich aber auch die Anwesenheit der Salzbasen und Säuren, namentlich der Harnsäure, welche in dem normalen Harne vorkommen. Nur in Ansehung ihrer Quantität mochten Unterschiede vorkommen.

Der aus dem Harn abgelagerte Bodensatz enthielt, ausser Blasenschleim, Eiweissstoff und erdigen phosphorsauren Salzen, noch Harnsäure in ziemlicher Menge, und zeigte sich überhaupt nicht sehr verschieden von dem besonders gesammelten Harngriese. Dieser bestand in unregelmässigen, etwas höckerigen, warzenförmigen, grauen Körnern. Im Feuer verbreitete derselbe einen brenzlichen, jedoch nicht sehr stinkenden Geruch, brannte sich später wieder weiss, reagirte stark alkalisch und brausete mit Säuren auf. Nach genauer Untersuchung erwies sich der erdige Rückstand als ein Gemenge von phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Talkerde und kohlensaurem Kalk. Da letzterer nur durch Zerstörung einer organischen Säure gebildet seyn konnte, und da zu vermuthen war, dass diese Säure Oxalsäure sey: so wurde der Harngries mit kohlensaurem Natron eine Zeit lang gekocht, um den vorhandenen oxalsauren Kalk zu zersetzen. Auch fand sich wirklich, dass der Kalk des unauflösslichen Rückstandes zum Theil in kohlensauren Kalk verwandelt worden war, und dass die mit einer Mineralsäure schwach, oder mit Essigsäure sehr stark angesäuerte und dann noch einmal filtrirte alkalische Flüssigkeit mit Chlorcalcium einen co-

Digitized by Google

piosen Niederschlag gab, welcher sich als *oxalsaurer Kalk* auswies. Ausser Phosphorsäure, Oxalsäure, Kalk, Talkerde und auch Ammoniak, befand sich auch noch ziemlich viel Harnsäure in dem Harngriese.

Wenn das Auftreten der Oxalsäure in dem Harngries überhaupt schon nicht sehr häufig ist, so scheint das gleichzeitige Vorkommen von einer nicht geringen Menge von Eiweissstoff in dem zugleich gelassenen Harne der Beachtung nicht unwerth; jedoch konnte wohl schon der mechanische Reiz auf die innern Blasenwände durch den Harnstein einen Blasenkatarrh und so eine secundäre Absonderung des Eiweissstoffs erzeugt haben.

VI.

Diabetischer Harn von einem Knaben.

Ein Knabe von 14 Jahren litt schon seit einiger Zeit an einer übermässigen Excretion des Harns. Als der Geheime Hofrath und Professor Dr. *Stark* den Knaben zuerst sah, betrug der Abgang des Harns 18 bis 20 Pfund täglich, was in Betracht der Jugend des Patienten ohne Zweifel aussergewöhnlich genannt werden darf. Die Abmagerung des Kranken war damals dennoch nicht so stark, als man hätte vermuthen sollen, wogegen aber das Schwinden der körperlichen und geistigen Kräfte einen hohen Grad erreicht hatte. Dem Patienten wurde zunächst Tinct. Cantharidum in angemessenen Dosen und der Absud von rohem Kaffee, zwar mit langsamem, jedoch nicht ungünstigem Erfolge verordnet. Später unterlag der Kranke einer andern hinzutretenden Krankheit.

Um über die Harnruhr selbst, sowie auch über den weitern Verlauf derselben eine genauere Kenntniss zu erlangen, wurde der Harn theils zu Anfange der Cur, theils späterhin chemisch untersucht. Wenn nun gleich die chemische Analyse desselben nicht lauter Neues darbot, so dürfte doch die Mittheilung derselben nicht ganz ohne Interesse seyn. Uebrigens bezieht sich das Folgende vorzüglich auf den Harn, welcher in der ersten Zeit der Cur, also in der Akme der Krankheit gelassen wurde.

Digitized by Google

Der Harn besass eine schwach weingelbe Farbe, einen eigenthümlichen sauren Geruch und süssen, etwas adstringirenden Geschmack. Da derselbe ein wenig trübe war, und Flocken von Blasenschleim und Eiweissstoff darin flottirten, so wurde derselbe zunächst filtrirt. Das auf dem Filter hinterbliebene weisse Pulver betrug nur wenig und bestand in phosphorsaurem Kalke, nebst etwas phosphorsaurer Talkerde und stickstoffhaltiger organischer Substanz.

Der Harn reagirte stark sauer. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien, Kalkwasser, oxalsaures Kali, Chlorbaryum, die Metallsolutionen, Salpetersäure, Galläpfelauszug, Alkohol u. a. Reagentien gaben starke und ausgezeichnete Niederschläge, welche auf das Bestimmteste darthaten, dass in dem Harne freie Milchsäure, viel Kalk, etwas Talkerde, viel Ammoniak, viel Schwefelsäure, viel Chlor, viel Phosphorsäure und Eiweissstoff, aber keine Harnsäure enthalten waren. Beim Erwärmen trübte sich der Harn zwar nicht, beim Abdampfen hingegen, wo sich nur ein rein süsser Geruch zu erkennen gab, schied sich ziemlich viel Eiweissstoff aus. Der syrupsdicke Rückstand blieb sauer und krystallisirte an der Luft nach einigen Tagen zu einer, ganz weissen, aufquellenden Masse von Krümelzucker. Auf Zusatz von Ferment gerieth der Harn in lebhafte Gährung.

Diesen vorläufigen Versuchen gemäss wurde nun die folgende Analyse eingeleitet und so weit durchgeführt, als Zeit und Umstände es gestatteten.

A.

Zur Bestimmung des Gehalts an Krümelzucker mittelst der Gährung wurden 15 Grm. Harn mit frischem Ferment in einer geräumigen Digerirflasche vermischt, und nachdem eine in Barytwasser eintauchende Gasleitungsröhre luftdicht damit verbunden worden, in angemessener Temperatur der Gährung überlassen. Als nach Verlauf von 12 Stunden die Entwickelung der Kohlensäure aufgehört hatte, stieg ein guter Theil des Barytwassers zurück, daher denn

Digitized by Google

2,215 Grm. reiner und 1,600 Grm. mit Hefe und anderen Barytsalzen gemengter kohlensaurer Baryt gewonnen wurde. Um die Menge des reinen kohlensauren Baryts in dem gemengten Niederschlage zu erfahren, wurde letzterer in Salzsäure eingetragen, und nach dem Gewichtsverluste die Menge des kohlensauren Baryts berechnet. So wurden denn zusammen 2,822 Grm. kohlensaurer Baryt gefunden, welche 0,632 Grm. Kohlensäure entsprechen.

Dieser Versuch wurde mit Harn, welcher 14 Tage später gelassen worden, wiederholt, jedoch so, dass nach vollendeter Gährung die gegohrene Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt und kurze Zeit darin erhalten wurde, um durch die Wasserdämpfe die zurückgehaltene Kohlensäure fortzutreiben. Hierbei wurden aus 15 Grm. Harn 2,216 Grm. kohlensaurer Baryt, worin 0,496 Grm. Kohlensäure enthalten sind, gewonnen.

Wenn nun 100 Theile Zucker 48,66 Theile Kohlensäure bei der Gährung liefern, so entsprechen 0,632 Grm. Kohlensäure 1,29 Grm. Zucker, und in 100 Theilen des zuerst untersuchten Harnes würden 8,6 Theile Zucker enthalten gewesen seyn. Eben so setzen 0,496 Grm. Kohlensäure voraus 1,02 Grm. Zucker, was für 100 Theile des später gelassenen Harnes nur 6,8 Theile Zucker ausmacht.

B.

270 Grm. des Harnes wurden bei gelinder Wärme abgedampft, und da sich hiebei ziemlich viel Eiweissstoff abschied, so wurde die Flüssigkeit noch einmal filtrirt. Dieselbe blieb dann bei weiterm Abdampfen klar und gab einen sehr wenig gelblichen Syrup, ohne allen Harngeruch, welcher nach mehrtägigem Stehen an der Luft zu völlig weissem Krümelzucker krystallisirte. Um das aufgenommene Wasser, welches zur Krystallisation des Krümelzuckers nothwendig ist, zu entfernen, wurde der krystallisirte Zucker bei gelinder Wärme geschmolzen und dann sogleich gewogen. Das Gewicht betrug alsdann 28,0 Grm., also auf 100 Theile des Harnes 10,37 Theile, von denen nach der Bestimmung des Zuckers unter A. 8,6 Theile Zucker sind.

Digitized by Google

Ein zweiter Versuch mit später gelassenem Harne gab 11,11 Procent solchen durch gelindes Erwärmen geschmolzenen Rückstandes, und nach der Bestimmung unter A. waren 6,8 Theile davon reiner Zucker.

C.

Die 28,0 Grm. Harnsyrup wurden mit Wasser wieder ein wenig flüssig gemacht, und dann mit so viel Weingeist von 84° vermischt, als noch eine Trübung erfolgte. Die zurückbleibende braune Masse wurde auf einem Filter mit Alkohol gut ausgesüsst, und dann getrocknet. Das Gewicht derselben berechnete sich zu 4,0 Grm. Auf 100 Theile des Harnes kommen also 1,481 Theile dieses unauflöslichen Rückstandes. Dieser Rückstand war dunkelbraun, nach gänzlichem Austrocknen hornhart, wurde aber durch Anziehen von Wasser aus der Luft wieder weich. Im Platinlöffel erhitzt, verbrannte derselbe mit dem Geruche nach Eiweiss, ohne zu schmelzen, und hinterliess eine schwer einzuäschernde Kohle, deren erdiger Rückstand aus pyrophosphorsauren, namentlich Kalk- und Talkerde-Salzen, nebst wenig schwefelsaurem Kalke bestand. Da diese erdigen Salze, eben so wenig wie der Eiweissstoff, Wasser aus der Luft anziehen können, so war diese Eigenschaft einem Rückhalte von milchsauren und anderen Salzen beizumessen.

D.

Die weingeistige Auflösung wurde in einer Retorte abdestillirt. Ungeachtet des angewandten schwachen Feuers wurde das Destillat etwas braun, gab bei weiterm Abdampfen einen braunen Syrup, welcher beim Stehen an der Luft vollständig zu einem etwas braunen, harten Krümelzucker krystallisirte. Nach dem Schmelzen wog derselbe 24 Grm., mithin gaben 100 Theile des Harns 8,888 Th. des reinern Krümelzuckers, was mit der obigen Bestimmung des Zuckers durch Gährung gut übereinstimmt.

Da auf der Oberfläche dieses Krümelzuckers weisse, feine, blätterige Krystalle, deren Form aber nicht deutlich zu erkennen war, bemerkt wurden, so durfte man wohl

Digitized by Google

die Gegenwart von Rohrzucker vermuthen. Daher wurde ein Theil dieses Zuckers mit Alkohol von 96° gekocht, und die Auflösung heiss filtrirt. Es hinterblieb hierbei ein brauner weicher Rückstand, welcher sich aber völlig wieder in Wasser auflöste und durch Krystallisation wieder Krümelzucker lieferte. Aus der weingeistigen Auflösung hinterblieb ein weingelber Syrup, von süssem Geruch und Geschmack, in welchem sich viele einzelne feine Nadeln ausgeschieden hatten. Unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure trocknete der Syrup zu einer harten durchsichtigen Masse, wie getrocknetes Gummi, ein; beim Stehen an der Luft aber krystallisirte derselbe zu einem gelblich-weissen schönen Krümelzucker, und zerfloss endlich an feuchter Luft vollständig. Dieser Syrup reagirte übrigens stark sauer. Der freien Säure, welche Milchsäure war, kann man aber nicht füglich beimessen, dass, wenn gemeiner Zucker, wenigstens in ansehnlicher Menge, vorhanden gewesen wäre, dieser dadurch am Krystallisiren gehindert worden wäre.

Ein Theil des ungereinigten Krümelzuckers wurde auch verbrannt. Derselbe schmolz anfangs, verbreitete einen kaum merklichen Harngeruch, dagegen aber einen starken Caramelgeruch. Die Kohle war hart, glänzend, und schwer einzuäschern. Der Aschenrückstand enthielt Kohlensäure, Phosphorsäure und Chlor, sämmtlich gebunden an Kali und Natron.

E.

Endlich wurden auch 20,0 Grm. des krystallisirten Harnrückstands in einem Platintiegel eingeäschert, was wegen des starken Aufschäumens des kochenden Zuckers sehr langsam von Statten ging. Der Caramelgeruch war von einem stinkenden Nebengeruche begleitet. Die Kohle wurde zerrieben und dann durch anhaltendes schwaches Glühen eingeäschert.

a. Die Asche lieferte durch Ausziehen mit Wasser 0,600 Grm. weisses, fast ganz in vollkommenen Würfeln krystallisirtes Salz.

Digitized by Google

Nach genauer Untersuchung ergab sich, dass dieses Salz nur Chlorkalium mit einer geringen Menge von phosphorsaurem Kali war. Wenn demselben viel Chlornatrium beigemischt gewesen wäre, so hätte das Salz nach Umänderung in schwefelsaures verwittern müssen, was aber nur in einem sehr geringen Grade geschah.

b. Der hinterbliebene erdige Rückstand betrug 0,064 Grm. und bestand aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde, nebst Spuren von Kieselerde.

Diesem nach würde der ganze Gehalt an fixen Salzen in der Asche des Harnrückstandes 0,664 Grm. betragen, und auf 10,37 Theile desselben, oder auf 100 Gewichtstheile des Harnes

Alkalisalze	0,311
Erdige Salze	0,033
	0,344

Aus dieser Untersuchung ergiebt sich also, dass in 100 Theilen des Harnes von diesem Kranken enthalten waren:

1) In wässerigem Weingeist unauflösliche Theile:

Eiweissstoff (auch als Osmazom), nebst phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde und geringe Mengen von schwefelsaurem Kalk und anhangenden milchsauren und Alkalisalzen.	1,481

2) In wässerigem Weingeist auflösliche Theile:

Krümelzucker	8,600
milchsaure Salze, Chlorkalium mit sehr wenig Chlornatrium und phosphorsaurem Natron.	0,288
	10,369

Berechnet man nun hiernach, wie viel feste, in Zucker, stickstoffhaltiger organischer Substanz und Salzen bestehende, Stoffe mit dem Harn ausgeleert wurden:

Digitized by Google

so findet man die Menge derselben ausserordentlich gross. Werden nur 18 Pfund Harn für einen Tag angenommen, so verlor der Patient 29,86 Unzen feste Stoffe täglich durch die Excretion des diabetischen Harnes.

(Fortsetzung folgt.)

---

3. *Ueber die durch Einwirkung von Kali auf Alkohol erzeugte Säure und über die Lampensäure*,

von

Arthur Connel Esq. *)

Während die interessanten Eigenschaften der verschiedenen Aetherarten die gegenseitige Einwirkung des Alkohols und der einzelnen Säuren zum Gegenstand eines sorgfältigen Studiums von Seiten der Chemiker gemacht haben, ist dagegen das Verhalten der Alkalien zum Alkohol verhältnissmässig nur sehr wenig erforscht worden. Bis vor kurzer Zeit war darüber wenig oder gar nichts bekannt, und nur seit einem oder zwei Jahren sind, hauptsächlich durch die Untersuchungen des Herrn *Hess* **) in Petersburg, in dieser Beziehung einige Thatsachen ausgemittelt und festgestellt worden. Man hat gefunden, dass eine Auflösung von Kali in Alkohol, welche dem Zutritte der Luft ausgesetzt ist, Sauerstoff absorbirt, und dass die dunkelbraune Farbe, welche, wie längst bekannt war, eine solche Lösung annimmt, von der Bildung einer rothen Materie abhängt, welche muthmasslich von harziger Beschaffenheit ist und durch Sättigung des Kali's mittelst einer Säure im festen Zustand abgeschieden werden kann. Ich hatte bereits Gelegenheit gehabt, diese Thatsachen zu beobachten, bevor mir noch die neuen Versuche, worauf sie sich gründen, bekannt waren; doch will ich gegenwärtig diesen Gegenstand nicht näher berühren, indem meine Hauptabsicht

*) Aus dem *Edinb. new philos. Journ.* (Apr. 1835. S. 231 u. ff.) übersetzt von *Ad. Duflos.*

**) *Bullet. des sc. chim.* Juni 1831.

Digitized by Google

zur Zeit mehr darauf gerichtet ist, zu bestimmen, ob bei der Einwirkung des Kali's auf den Alkohol saure Producte entstehen, und was für Producte diess sind.

Berzelius bemerkt in seinem Lehrbuche (B. III. S. 992) in Bezug auf den fraglichen Gegenstand, man gebe an, dass hierbei Essigsäure und Kohlensäure entstehe, doch sey ihm nicht bekannt, dass diess wirklich der Gegenstand einer besondern Untersuchung gewesen, wiewohl man wisse, dass die Lösung kein kohlensaures Kali absetze. In Folge dieser Bemerkungen von *Berzelius* hat Herr *Hess*, im Laufe seiner Untersuchungen, einige Versuche angestellt, in der besondern Absicht, zu bestimmen, ob während dieser Reaction Essigsäure erzeugt werde. Er verdampfte eine beträchtliche Menge einer Auflösung von Kali in Alkohol, behandelte den Rückstand mit Schwefelsäure, konnte aber, wie er sagt hierbei nichts von einer Entwickelung von Essigsäure wahrnehmen. Gleichmässig habe ich indess, bei Wiederholung desselben Versuches, beim Uebergiessen des Rückstandes mit Schwefelsäure, die Entwickelung eines stechenden Geruches beobachtet, welcher dem einer verdünnten Essigsäure ähnlich war, und ich bin daher auch sehr geneigt, zu argwöhnen, dass wirklich ein Antheil dieser Säure bei jener Einwirkung erzeugt werde.

Die erste unmittelbare und sorgfältige Untersuchung, welche ich zur Bestätigung dieser Thatsache unternahm, wurde mit einer Lösung von Kali in Alkoholl angestellt, welche einige Monate lang in einer verkorkten Flasche aufbewahrt und mit der Zeit dunkelbraunroth geworden war. Diese Lösung wurde in eine Abrauchschale gegossen und einige Tage hindurch der Luft ausgesetzt, bis aller Alkohol verdampft war. Das Wässerige wurde dann weiter mit Anwendung von Wärme bis nahe zur Trockene verdampft, der Rückstand in einer sehr kleinen Menge Wassers wieder aufgelöst und Schwefelsäure allmälig zugesetzt. Es fand Aufbrausen Statt, was von dem durch Zutritt der Luft entstandenen kohlensauren Kali herrührte, und gleichzeitig wurde ein star-

Digitized by Google

ker Geruch, ganz dem der Essigsäure ähnlich, entwickelt. Die Flüssigkeit ward hierauf bei gelinder Wärme abdestillirt. Es ging ein farbloses Liquidum über, welches folgende Eigenschaften besass. Es röthete Lackmuspapier, besass einen schwachen Geruch nach Essigsäure, einen schwachen säuerlichen, hintennach etwas empyreumatischen Geschmack, brauste, wiewohl nicht stark, mit kohlensaurem Kali und lieferte damit ein zerfliessliches Salz, welches nicht krystallisirte. Mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gemischt und bis zum Sieden erhitzt, erfolgte schwaches Aufbrausen und Fällung eines grauen Pulvers, welches metallisches Quecksilber war. Dasselbe fand auch Statt, als heisse Lösungen des mit Kali gebildeten Salzes und von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einander vermischt wurden.

Hierdurch war also hinreichend erwiesen, dass während der gegenseitigen Einwirkung von Kali und Alkohol eine Säure erzeugt werde, und es blieb nur noch übrig, die Beschaffenheit dieser Säure zu bestimmen. Die reducirende Wirkung auf das Quecksilbersalz deutete auf Ameisensäure; sogleich dachte ich aber über die verwickelten reducirenden Erscheinungen nach, welche die Lampensäure darbietet, und es fiel mir ein, dass diese neue Säure wohl eine ähnliche Beschaffenheit besitzen und als eine verlarvte Essigsäure sich ausweisen dürfte. Es wurde demnach nothwendig, einige Verbindungen dieser Säure mit Basen zu untersuchen; weil sich aber die Frage sehr nah um die Ameisen- und Essigsäure zu drehen schien, so wählte ich, nach dem Beispiele von *Berzelius*, die Magnesia- und Bleisalze, als die geeignetesten zur Unterscheidung dieser beiden Säuren. Es wurden verschiedene Antheile von der, nach obigem Verfahren bereiteten, flüssigen Säure abgesondert mit Magnesia und mit kohlensaurem Blei gesättigt, sodann concentrirt und dem freiwilligen Verdampfen überlassen. Gleichzeitig wurden auch vergleichende Versuche angestellt,

Digitized by Google

durch Sättigen anderer Antheile derselben Basen mit reiner Essigsäure und mit reiner Ameisensäure, welche nach *Döbereiner's* Methode bereitet war. Das Magnesiasalz, welches mit der aus Alkohol erzeugten Säure bereitet worden, stellte eine zerfliessliche Masse dar, woraus indess, nachdem sie ungefähr einen Monat lang der Luft ausgesetzt geblieben war, einige kleine Krystalle sich abgesondert hatten, welche das Ansehen von etwas kreisförmig aussehenden Tafeln darboten, und mit den Krystallen von ameisensaurer Magnesia, welche in dem vergleichenden Versuch innerhalb einer viel kürzern Zeit erhalten worden waren, genau übereinstimmten. Das Bleisalz krystallisirte in Prismen, deren Untersuchung, in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser, zeigte, dass sich darunter Krystalle von weit geringerer Löslichkeit, als die des essigsauren Bleies, befanden, welche augenscheinlich mit einem löslichern Salze gemischt waren. Der Schluss, welcher sich aus diesen Beobachtungen zu ergeben schien, war also der, dass die Säure ein Gemisch aus Essigsäure und Ameisensäure sey. Die nachfolgende Untersuchung wurde nun unternommen, theils in der Absicht, eine noch grössere Gewissheit über diesen Punct zu erlangen, theils um festzustellen, ob die sauren Producte auch in geistigen Kali-Lösungen von geringerem Alter, als die vorhergehenden, enthalten seyen.

Demgemäss habe ich Lösungen von jedem Alter, von zehn Tagen bis zu einem Monat, untersucht und hierbei die Ueberzeugung erlangt, dass in allen Fällen ein saures Product entstand, dessen Menge in dem Masse zunahm, als das Aussetzen an der Luft verlängert wurde. Der kürzeste Weg, um diese Reaction zu zeigen, ist wahrscheinlich der, die alkoholige Kalilösung auf den Boden einer Glasflasche zu bringen und die Mündung der letztern ganz einfach mit Fliesspapier zu verschliessen. Auf diese Weise findet ein freier Zutritt der Luft Statt, die Sauerstoffabsorption geht vor sich und die Flüssigkeit erscheint binnen acht oder zehn Tagen dunkelroth gefärbt. Der Alkohol wird dabei in Folge des freien

Digitized by Google

Luftzutritts allmälig geschwächt und die Säureerzeugung scheint, nach Verlauf einer gewissen Zeit, nicht weiter zuzunehmen. Man giesst die rothe Lösung in eine Abrauchschale, verjagt den Alkohol entweder durch Wärme, oder besser durch bloses Aussetzen an die Luft, verdampft den Rückstand bis fast zur Trockene und löst ihn von Neuem in einer so geringen Menge Wasser, als gerade nöthig ist, um das Ganze, mit Einschluss der harzigen Substanz, aufzunehmen; denn diese kann nicht entfernt werden, ohne zu gleicher Zeit auch von dem mit Kali verbundenen sauren Producte mit hinwegzunehmen. Man giesst die Lösung in eine Flasche, setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure zu, indem man die Flasche dabei durch Eintauchen in Wasser kalt erhält, und destillirt endlich das Ganze sorgfältig ab. Wird das Product der Destillation mit kohlensaurem Natron gesättigt, durch Verdampfen concentrirt, dann mit Schwefelsäure versetzt und von Neuem aus einer tubulirten Retorte destillirt: so erhält man eine concentrirtere flüssige Säure. Ueberhaupt wird man in allen Fällen diese Methode befolgen können, wo man eine concentrirtere Säure zu haben wünscht; denn das Product der ersten Destillation reagirt immer nur schwach sauer, besonders wenn man zuviel Wasser zur Auflösung angewandt hat. Noch habe ich mich überzeugt, dass eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur, während der man gleichzeitig einen Strom atmosphärischer Luft durch die Flüssigkeit streichen lässt, die Wechselwirkung ausnehmend beschleunigt. Eine gewisse Menge von der alkoholigen Lösung wurde in einen Kolben gebracht und die Mündung des letztern mit einem Korke verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren hindurchgingen, wovon die eine lang und in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasen war, die andere bis auf den Boden des Gefässes reichte. Die Flüssigkeit wurde zum Sieden gebracht, und während man einen Strom atmosphärischer Luft in kurzen Zwischenräumen durch das letztere Rohr hindurchleitete, erhielt man das erstere mittelst umwickelten Fliesspapieres feucht

Digitized by Google

und bediente sich desselben mithin zur Condensation des in Dämpfen aufsteigenden Alkohols. Auf diese Weise erlangte die Flüssigkeit binnen einer Stunde eine dunkelrothe Farbe und lieferte, wie zuvor behandelt, eine ähnliche saure Flüssigkeit. Noch besser würde es seyn, die Operation in einer Tubulatretorte auszuführen, indem man das Luftleitungsrohr durch den Tubus bis auf den Boden leitet und den verflüchtigten Alkohol in einer Vorlage condensirt.

Den Versuch, aus der sauren Flüssigkeit Krystalle von ameisensaurer Magnesia darzustellen, fand ich bei der Wiederholung mit grosser Schwierigkeit verbunden; die Bildung von Krystallen erfolgt erst nach Verlauf einiger Wochen, in manchen Fällen sogar gar nicht. Dieser Umstand wird durch die Zerfliesslichkeit und Unkrystallisirbarkeit der essigsauren Magnesia, welche das ameisensaure Salz begleitet, und ausserdem noch durch die Gegenwart einer, wahrscheinlich harzartigen, Substanz verursacht; in der That habe ich gefunden, dass beim Verdampfen einer mit Magnesia gesättigten Mischung aus Ameisensäure und Essigsäure die Gegenwart der essigsauren Magnesia der Krystallisation des ameisensauren Salzes ein grosses Hinderniss in den Weg legt. Indess habe ich doch mittelst des nachfolgenden Verfahrens, welches sich auf die verschiedene Löslichkeit des essigsauren und ameisensauren Bleies gründet, ein sehr genügendes Resultat erhalten. Siebzehn Unzen einer alkoholigen Kalilösung wurden in einigen grossen Flaschen vertheilt, die Mündungen dieser letzteren mit Papier bedeckt, das Ganze einen Zeitraum von acht Tagen hindurch stehen gelassen, dann auf die bereits mehrfach erwähnte Weise eine saure Flüssigkeit daraus gewonnen, welche mit kohlensaurem Blei gesättigt, filtrirt, concentrirt und endlich zur Krystallisation hingestellt ward. Die erhaltenen prismatischen Krystalle wurden mit einer geringen Menge kalten Wassers behandelt, um das löslichere essigsaure Blei zu entfernen, und die Auflösung abgegossen. Eine Menge zarter, spiegelnder Krystalle blieben ungelöst zurück; vom kalten Wasser

Digitized by Google

wurden sie nur sehr sparsam aufgelöst, vollkommen aber bei Anwendung von Wärme. Die Lösung wurde sorgfältig durch Schwefelsäure gefällt, die Flüssigkeit vom schwefelsauren Blei abgegossen, mit Magnesia gesättigt, filtrirt, concentrirt und bei Seite gestellt. Nach vier oder fünf Tagen war das Ganze fast vollständig in wohlcharakterisirte Krystalle von ameisensaurer Magnesia umgewandelt, deren eigenthümliche kreisförmige tafelartige Form gar sehr wohl geeignet ist, Jemanden, der gewohnt ist, dieses Salz in diesem kleinen Massstabe krystallisirt zu beobachten, in den Stand zu setzen, über das Vorhandenseyn der Ameisensäure sich zu entscheiden. Das Erscheinen dieser Krystalle, nebst dem des schwerlöslichen Bleisalzes, lässt demnach keinen Zweifel über die Gegenwart der Ameisensäure in der untersuchten Flüssigkeit zurück.

Das Vorhandenseyn der Essigsäure in derselben Flüssigkeit wird am besten durch die Wirkung dieser letztern auf Quecksilberoxyd dargethan. Wird Quecksilberoxyd mit reiner Essigsäure gekocht, so wird es aufgelöst, und man erhält eine Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd. Behandelt man das Quecksilberoxyd in gleicher Weise mit Ameisensäure, so wird es reducirt und metallisch unter Aufbrausen niedergeschlagen. Kocht man aber das Quecksilberoxyd mit einer Mischung aus beiden Säuren, und zwar so, dass die Ameisensäure dabei nicht im Ueberschusse vorhanden ist: so bewirkt die letztere, ebenfalls unter Aufbrausen, nur eine unvollkommene Reduction des Oxydes zu Oxydul, und es fällt, beim Erkalten der Flüssigkeit, essigsaures Quecksilberoxydul nieder. Diess ist die Reaction, welche ich bei Behandlung von Quecksilberoxyd mit einem Gemisch aus Essig- und Ameisensäure, wobei letztere nicht vorwaltet, beobachtet habe, und sie ist auch genau dieselbe, welche ich bei Behandlung dieses Oxydes mit der in Frage stehenden flüssigen Säure wahrgenommen. Doch ist es zu diesem Zwecke nothwendig, letztere so viel wie möglich zu concentriren, durch Sättigung mit einem Alkali und abermalige Destillation mit Schwefelsäure; denn

Digitized by Google

ist die Concentration nicht weit genug getrieben, so gelingt der Versuch nicht.

Diese Resultate setzen es, meines Erachtens, ausser Zweifel, dass die in beschriebener Weise erhaltene Flüssigkeit eine Mischung aus Essigsäure und Ameisensäure ist. Noch habe ich die Salze untersucht, welche sie mit Baryt und Kalk erzeugt. Ersterer liefert prismatische Krystalle, letzterer giebt eine unvollkommene Krystallisation, der von ameisensaurem Kalk ähnlich. Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber wird dadurch eben so reducirt, wie salpetersaures Quecksilber; alles Wirkungen, welche mit Gemengen aus Essig- und Ameisensäure nachgeahmt werden können.

Lampensäure.

Ich habe bereits erwähnt, dass mir schon im Anfange der Untersuchung der Gedanke kam, dass die durch Wechselwirkung von Alkohol und Kali erzeugte Säure sich wohl als der Lampensäure analog ausweisen dürfte; sobald ich daher die Beschaffenheit des erstern dieser Producte festgestellt hatte, erschien es mir auch äusserst wahrscheinlich, dass sich das letztere ebenfalls als ein Gemisch aus Essig- und Ameisensäure ergeben würde.

Die Lampensäure, welche von *H. Davy* entdeckt worden, wurde zuerst durch *Faraday* *) untersucht und als ein eigenthümlicher Körper betrachtet, wiewohl er, wegen der sehr geringen Menge, womit er operiren konnte, nicht im Stande war, einigermassen bestimmte Resultate zu erhalten. Späterhin wurde sie umständlicher von Herrn *Daniell* **) untersucht, welcher zu dem Schlusse gelangte, dass sie eine neue Säure sey, der er den Namen beilegte, welchen sie noch immer führt. Spätere Versuche ***) veranlassten *Daniell* indess, seine Meinung über die Natur der Lampensäure zu ändern, und führten ihn zu dem Schlusse, sie sey Essigsäure, verbunden mit einer Substanz von

*) *Journ. of roy. Inst.* III. S. 77.

**) a. a. O. VI. S. 318.

***) a. a. O. XII. S. 64.

Digitized by Google

mächtig desoxydirender Eigenschaft, der sie die Fähigkeit, Metallsalze zu reduciren, verdanke; es gelang ihm aber nicht, weder diese Substanz von der aus Aether bereiteten Säure zu trennen, noch ihre Beschaffenheit zu bestimmen, und er nahm blos an, dass sie eine vom Aether und vom Alkohol verschiedene Zusammensetzung aus Kohlen- und Wasserstoff sey. Ganz unlängst scheint *Döbereiner* *) noch einmal die Idee ausgesprochen zu haben, dass die Lampensäure eine Substanz eigener Art sey, welche sich sowohl von der Essigsäure, als auch von der Ameisensäure unterscheide. Dem sey wie ihm wolle, ich werde fortfahren, die Gründe darzulegen, denen zu Folge ich glaube, dass die Lampensäure aus Aether wirklich nur ein Gemisch aus Essig- und Ameisensäure ist, dessen eigenthümliche reducirende Eigenschaften von der Ameisensäure herrühren. Die Vorrichtung, welche ich zur Bereitung der Säure anwandte, war folgende. Eine kleine Abdampfschaale mit Aether wurde auf den Boden eines grossen Bechers gestellt, dann wurde ein Stück Platinschwamm von der Grösse einer Erbse, nachdem er glühend gemacht worden, mittelst eines feinen Platindrathes in einen grossen Glastrichter aufgehängt und letzterer hierauf über den Becher umgestürzt, so dass der Platinschwamm ein wenig über der Oberfläche des Aethers zu hängen kam. Ein oder zwei unter den untern Rande des Trichters untergelegte Glasstäbe vermittelten einen freien Luftzutritt nach innen. Endlich war in geringem Abstand über dem obern Theile des Trichters ein Helm angebracht. Der Platinschwamm und der Draht fuhren fort zu glühen, so lange als noch etwas Aether übrig war, und es entwickelte sich eine reichliche Menge stechender Dämpfe, von denen ein grosser Theil in dem Trichter condensirt wurde und in den Becher herabfiel; ein anderer Theil entwich durch die Oeffnung des Trichters, und verdichtete sich im Helme. Durch eine Reihe von Operationen dieser Art erhält man

*) *Poggendorff's* Ann. XXIV. S. 608. und N. Jahrb. III. S. 868.

Digitized by Google

binnen nicht sehr langer Zeit jede Quantität Lampensäure, deren man nur bedarf.

Die also bereitete Säure besitzt die gewöhnlichen reducirenden Eigenschaften der Lampensäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhitzt, findet unter Aufbrausen Fällung von metallischem Quecksilber Statt. Beim Erwärmen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht Aufbrausen, und beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag von essigsaurem Quecksilberoxydul. Dieser letztere Versuch beweist die Gegenwart der Essigsäure in der Lampensäure. Um das Vorhandenseyn der Ameisensäure fest zu stellen, nahm ich, wie im Vorhergehenden, meine Zuflucht zu den Magnesia- und Bleisalzen. Es wurden Antheile von der Säure mit Magnesia gesättigt, filtrirt, concentrirt und bei Seite gestellt. Die Bildung von Krystallen von ameisensaurer Magnesia war bei Anwendung der im Helm angesammelten Säure deutlicher wahrzunehmen, als bei Anwendung derjenigen, welche sich im Becher angesammelt hatte, wahrscheinlich erhielt die andere eine grössere Menge Ameisensäure, weil diese letztere vielleicht flüchtiger ist, als die Essigsäure. Mit der Säure aus dem Helme konnte ich, gemeiniglich schon nach Verlauf von fünf bis sechs Tagen, mit der Loupe, eine beginnende Bildung kleiner Krystalle beobachten, welche langsam an Grösse und Zahl zunahmen; diese Bildung erschien zuweilen nach acht oder vierzehn Tagen hinreichend deutlich, zuweilen aber auch nicht. Die Säure aus dem Becher lieferte viel langsamere und weniger wahrnehmbare Resultate, indess konnte die Krystallbildung doch auch nach einigen Wochen mit der Loupe beobachtet werden. Bei weitem schnellere und genügendere Resultate wurden aber erhalten bei Befolgung des bereits beschriebenen, auf die verschiedene Löslichkeit der Bleisalze sich gründenden, Verfahrens. Eine Quantität Lampensäure, welche in dem Becher gesammelt worden war, wurde mit kohlensaurem Blei gesättigt, filtrirt, concentrirt und der freiwilligen Krystallisation überlassen. Die Krystalle wurden mit einer geringen Menge kalten Wassers behandelt, um das

Digitized by Google

essigsaure Blei hinwegzunehmen; die zurückgebliebenen spiegelnden Krystalle, welche sich in kaltem Wasser nur sparsam lösten, wurden durch Erwärmung aufgelöst, die Auflösung durch Schwefelsäure gefällt, abgegossen, mit Magnesia gesättigt, filtrirt, concentrirt und bei Seite gestellt. Nach vier bis fünf Tagen begann die Krystallisation, und nach abermals drei oder vier Tagen war fast alles in deutliche Krystalle von ameisensaurer Magnesia umgewandelt. Die also erhaltenen wohl charakterisirten, ameisensauren Magnesia- und Bleisalze lassen, wie ich glaube, keinen Zweifel übrig über das Vorhandenseyn der Ameisensäure in der Lampensäure.

Eben so genügend ist die synthetische Prüfung dieser Säure ausgefallen. Ich bereitete Gemische aus Essig- und Ameisensäure und fand, so weit nämlich meine Untersuchung reichte, dass sämmtliche interessante Wirkungen der Lampensäure auf Metalllösungen, welche *Daniell* beobachtet hat, mit diesen Gemischen nachgeahmt werden konnten. Wurde z. B. eine Lösung von Goldchlorid mit dem Gemische aus Essig- und Ameisensäure erhitzt, so wurde die Flüssigkeit trüb, erschien im durchfallenden Lichte grün, und die Röhre bedeckte sich mit metallischem Golde. Die Farbe des Platinchlorids wurde durch eine ähnliche Behandlung dunkeler. Aus einer concentrirten Lösung des salpetersauren Silbers wurde das Silber als ein braunes Pulver niedergeschlagen. Wurde eine Auflösung von Quecksilberoxyd in Essigsäure mit der Mischung aus beiden Säuren behandelt, so erfolgte beim Erkalten eine reichliche Fällung von essigsaurem Quecksilberoxydul; dasselbe fand auch Statt, wie schon früher dargethan worden, wenn das Oxyd geradezu mit den vermischten Säuren erhitzt wurde.

Demgemäss glaube ich zu dem Schluss ermächtigt zu seyn, dass die Lampensäure aus Aether ein Gemisch aus Essig- und Ameisensäure ist, und dass sie dieser letztern ihre desoxydirenden Eigenschaften verdankt.

Digitized by Google

Ueber die Säure, welche durch Destillation von Alkohol mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure erhalten wird.

Noch giebt es eine flüssige Säure, in Betreff deren Beschaffenheit die Chemiker getheilter Meinung sind, von welcher ich aber gefunden habe, dass sie den eben abgehandelten ähnlich zusammengesetzt ist. Es ist wohlbekannt, dass, nachdem *Döbereiner* die interessante Entdeckung der künstlichen Erzeugung von Ameisensäure durch Einwirkung von Schwefelsäure und Manganhyperoxyd auf Weinsteinsäure gemacht hatte, *Gmelin* *) denselben Process mit mehreren anderen organischen Stoffen, als Zucker, Stärke u. s. w. mit gleichem Erfolge wiederholte. Unter diesen Stoffen befand sich auch Weingeist, durch dessen Destillation mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd *Gmelin* eine flüssige Säure erhielt, welche er für Ameisensäure ansah. Diese Flüssigkeit ist kürzlich von *Döbereiner* untersucht worden, welcher, wie es den Anschein hat, behauptet, dass sie keine Ameisensäure enthalte und nur aus Essigsäure, verbunden mit einer flüchtigen, stechend riechenden, öligen Substanz, bestehe **). Mittelst eines, dem bereits beschriebenen ähnlichen, Processes bin ich indess zu der Gewissheit gelangt, dass sowohl Essigsäure, als auch Ameisensäure in die Zusammensetzung jener Flüssigkeit eingehen. Sättigt man dieselbe mit Magnesia, so lagern sich binnen einer gewissen Zeit Krystalle von ameisensaurer Magnesia ab, welche von einem zerfliesslichen essigsauren Salz umgeben sind. Mit kohlensaurem Blei ist die Bildung eines prismatischen Salzes von geringerer Löslichkeit, als das essigsaure Blei, augenscheinlich. Wird die saure Flüssigkeit durch Sättigung mit reinem Alkali und durch abermalige Destillation mit Schwefelsäure concentrirt, dann mit Quecksilberoxyd erhitzt: so erfolgt Aufbrausen und beim Erkalten Fällung von essigsaurem Quecksilberoxydul. Diese Versuche begründen meines Erachtens, die vollkommene Analogie zwischen dieser und den bereits untersuchten sauren Flüssigkeiten. Die ölige Substanz, welche

*) *Poggendorff's* Ann. XVI. S. 55.

**) a. a. O. XXIV. S. 607 u. N. Jahrb. III. S. 367.

Digitized by Google

nach *Döbereiner* darin enthalten ist, kann, glaube ich, nur als eine, der Zusammensetzung der flüchtigen Säure ausserwesentliche, Beimischung betrachtet werden.

Es erscheint demnach als äusserst wahrscheinlich, dass die nach *Döbereiner's* Angabe, in dessen Apparate zur Verwandlung des Alkohols in Essigsäure unter dem Einflusse des Platinmohrs, bereitete Essigsäure sich gleichfalls als etwas ameisensäurehaltig ausweisen dürfte Doch will ich diess nur als eine wahrscheinliche Muthmassung aussprechen, da ich diese Flüssigkeit weder dargestellt, noch untersucht habe.

Ich beabsichtige noch einige Versuche anzustellen, zur Bestimmung der relativen Mengen von Essig- und Ameisensäure in jeder der untersuchten sauren Flüssigkeiten; eben so bin ich auch Willens, die aus Salpeteräther dargestellte Lampensäure zu untersuchen.

Um den Hergang bei der Bildung dieser sauren Producte ganz genau zu verfolgen, wäre es nothwendig, alle dieselben begleitenden Substanzen von harz- oder ölartiger Beschaffenheit, welche gleichzeitig erzeugt werden, nebst ihrer genauen Zusammensetzung und der Folgenreihe, in welcher die Bildung jeder dieser zusammen auftretenden Körper vor sich geht, zu kennen. Indess, im Allgemeinen kann man sagen, dass die Bildung der sauren Producte von einer langsamen Oxydation des Alkohols, Aethers, oder des in diesen enthaltenen Kohlenwasserstoffs abzuhängen scheint. Bei der Bildung der Lampensäure ist diese Oxydation eine wahre, wiewohl langsame Verbrennung. Bei der mit Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und Alkohol bewirkten Säureerzeugung, scheint die Wirkung von dem, dem Alkohol oder dessen Bestandtheilen im Augenblicke der Entwickelung dargebotenen, Sauerstoff abzuhängen. Was die Einwirkung des Kalis auf Alkohol anlangt: so ist bereits festgestellt worden, dass Sauerstoff dabei absorbirt wird, und es dürfte scheinen, als wenn die Affinität des Kalis zu den erzeugten Säuren einen hauptsächlichen Antheil an dieser Oxydation und neuen Anordnung der Elemente hätte.

Digitized by Google

Zur Akustik.

Theorie gedeckter cylindrischer und konischer Pfeifen und der Querflöten,

von

Pellisov in München.

Wenn in einer, an beiden Enden offenen, Röhre die Luftsäule in *tonerregende* Schwingungen gerathen soll, muss bekanntlich eine feste, unverrückbare Wand in ihrer Mitte vorhanden seyn, gegen welcher sich die gleichzeitig nach entgegengesetzten Richtungen vibrirenden und strebenden Hälften des Luftcylinders der Röhre stemmen können, damit dieser Cylinder nicht, gleichförmig bewegt, ohne sich zu theilen und zu schwingen, aus der Röhre getrieben werde.

Die mit gleicher Kraft nach entgegengesetzten Richtungen getriebenen Molecüle der mittleren Luftschicht werden eben in Folge ihrer Afficirung nach entgegengesetzten Dimensionen unverrückt bleiben, aber die Summe der Wirkungen beider schwingenden Hälften des Luftcylinders der Röhre erfahren.

Denken wir uns die feste, unverrückbare Luftschicht, oder den sogenannten Schwingungsknoten, in der Mitte des Pfeifenkörpers durch eine feste Wand ersetzt, welche, von einem Theile der vibrirenden Luftsäule gestossen, natürlich wieder mit gleicher Kraft zurückwirkt: so werden die an diese Wand anstossenden Wellen, anstatt über den Schwingungsknoten hinauszugehen, in sich selbst zurückgeworfen; die obere, oder eine Hälfte des Pfeifenkörpers ist völlig unnütz, durch die von aussen befestigte Wand

Digitized by Google

ersetzt, und wir haben auf diese Art eine Pfeife erhalten, welche als die Hälfte unserer an beiden Enden offenen Pfeife, doch, in *quantitativer* Hinsicht, mit dieser gleiche Wirkung hervorbringt, und eine gedeckte Pfeife genannt wird, oder, in der Sprache der Orgelbauer, ein *Gedackt.*

Wir können uns demnach eine gedeckte Pfeife als eine in einandergeschobene, noch einmal so lange offene vorstellen, und umgekehrt, eine offene Pfeife, als eine aus sich selbst entwickelte, sonst um die Hälfte kleinere, *gedeckte.*

Nehmen wir jedoch einen Theil der, den Schwingungsknoten bildenden festen Wand weg, so wird nur eine dem übrig bleibenden Theile der Wand gleiche Parthie der Luftwelle verdichtend oder verdünnend reflectirt, der andere an die ausserhalb der Röhre befindliche Luftschicht stossende Theil unserer Welle verdünnend zurückgehen, oder verdichtend, beide werden einander im Innern der Pfeife durchdringen, und die momentane Spannung der Luftsäule im Innern der Pfeife sowohl durch die Wellenbewegung erregt, als die *permanente* durch den Strom des Gases in der Röhre; beide Spannungen werden natürlich von dem Verhältnisse der verdichtend und gleichzeitig verdünnend, oder umgekehrt, zurückgeworfenen Wellen, mithin von dem Verhältnisse der Oeffnung des Deckels der Pfeife zum Querschnitte der Röhre abhängen, und wenn wir dies Verhältniss $= \frac{n}{1}$ nennen, und die Spannung der Luftsäule in der Pfeife, welche von ihrer Geschwindigkeit und der diese bewirkenden Druckhöhe einer Wassersäule abhängt, untersuchen: so müssen wir finden, dass die Geschwindigkeit der Luftsäule in der Pfeife, und auch die Spannung ihrer Wellenstücke, im Verhältnisse zu der Spannung der Luftsäule einer ganz offenen, so viel Mal geringer sey, so viel Mal die durch das übrig gebliebene Stück des Deckels verkleinerte Oeffnung der Pfeife im Querschnitte des Pfeifenkörpers enthalten ist.

Digitized by Google

Nennen wir die Druckhöhe der Wassersäule $= a$, so wird die Geschwindigkeit der Luftsäule in der im Verhältnisse $\frac{n}{1}$ gedeckten Pfeife $= \frac{\sqrt{a}}{n}$ seyn.

Das übrig gebliebene Stück des Deckels sowohl, welches durch seine Verschliessung oder Verengerung des Pfeifenquerschnittes die ursprüngliche, der Wasserhöhe $\sqrt{a}$ entsprechende Geschwindigkeit des Luftstromes vermindert — dieses Deckelstück sowohl, als alle Theile der Wand des Pfeifenkörpers, werden desshalb von einer Gewalt gedrückt, welche proportional der, der ursprünglichen Wasserhöhe $= a$ entsprechenden, Beschleunigung des Luftstromes wäre, wenn der Deckel plötzlich abgenommen würde. Das Maass dieser Beschleunigung ist demgemäss auch Maass des Druckes auf den Deckel und die Wände der Röhre, und eben desshalb auch das Maass der Verdichtung des Luftstroms in der Röhre, im Verhältnisse zu einer gleichen ganz offenen. Aus dieser Verdichtung lässt sich eben desshalb auch der, dieser Verdichtung entsprechende, Ton ableiten.

Um vorerst, bei plötzlich abgebrochener Röhre die Beschleunigung des der Bruchstelle am nächsten liegenden Luftmolecüls nach der so einfachen Methode von *Daniel Bernoulli* zu finden, nennen wir die Weite der Pfeife $= n$, ihre Länge $= c$, die Geschwindigkeit variabel $= v$, die Grösse des dem Ausfluss am nächsten liegenden unendlich kleinen Luftmolecüls $= dx$. Stellen wir uns ferner vor, in dem nämlichen Augenblick, in welchem unser Luftmolecül an einem Ende der Röhre austrete, trete am entgegengesetzten ein anderes in die Röhre, dessen Masse $= n\,dx$ sey, das die Geschwindigkeit v erhält, und also das Moment $nv^2\,dx$. Denken wir uns nun plötzlich die Röhre abgebrochen, so wird die volle, der Druckhöhe entsprechende, Geschwindigkeit des Luftmolecüls erfolgen, und folglich, das Moment nv^2dx wachsen, und zwar um das Differential unseres Momentes, nämlich um $2ncvdv$. Aus der Summe beider $nv^2\,dx + 2ncvdv$ entsteht die natürliche Ge-

Digitized by Google

schwindigkeit und das Moment des Luftmolecüles, welches der Masse desselben ndx, multiplicirt mit der Fallhöhe a, gleich ist, woraus wir die Gleichung $nv^2\,dx + 2ncv\,dv = na\,dx$, und reducirt $\frac{v\,dv}{dx} = \frac{a-v^2}{2c}$ erhalten.

Jede Beschleunigung dv ist proportional dem Drucke des beschleunigten Körpers in die Zeit, die bei uns $\frac{dx}{v}$ verhältnissmässig ist. Aus der uns aber so eben bekannt gewordenen Beschleunigung des Luftmolecüls ergiebt sich sein Druck verhältnissmässig der Grösse $\frac{v\,dv}{dx}$; diese Grösse ist aber zugleich die eine Seite unserer obigen Gleichung, und also auch gleich der andern $\frac{a-v^2}{2c}$, welches also das Maass des Druckes auf die Wände, und also auch die der grössern Dichtigkeit des Luftstroms in der gedeckten Pfeife wäre.

Um diesen Ausdruck für unseren Zweck brauchbar zu machen, substituiren wir in demselben statt der Geschwindigkeit $= v^2$ die oben berechnete in unserm Falle wirkliche $= \frac{\sqrt{a^2}}{n} = \frac{a}{n^2}$, woraus wir $a - \frac{a}{n^2}$, und bei wirklicher Entwickelung $\frac{n^2-1}{2n^2c}a$ erhalten. Es ist jetzt nur noch nöthig in einem Falle den wirklichen Druck des Luftmolecüles zu bestimmen, und diess geschieht sehr leicht, wenn wir uns den Durchmesser der Pfeife unendlich gross, oder die Oeffnung im Deckel derselben unendlich klein vorstellen. Der Druck der Luft entspricht dann der ganzen Wasserhöhe $= a$. Sobald wir aber den Durchmesser n unendlich gross annehmen, verschwindet die Einheit und die dazu gehörige endliche Grösse n^2, und uns bleibt nur noch der Druck $= \frac{a}{2c}$. Fragen wir ferner: wenn der Grösse $\frac{a}{2c}$ der Druck a entspricht, wie gross wird der Druck bei $\frac{n^2-1}{2n^2c}a$ seyn? Eine einfache Proportion ergiebt: $\frac{n^2-1}{n^2}a$, wobei c aus dem Calcül verschwindet und an-

Digitized by Google

deutet, dass der Druck nicht mehr von der Länge abhänge, sondern auf alle Theile, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, ziemlich gleich sey.

Da sich nach dem bekannten *Mariotte*'schen Gesetze die Dichtigkeiten der Luft wie die drückenden Kräfte verhalten, so haben wir in dem Ausdrucke $\frac{n^2-1}{n^2}a$ die Zunahme der Dichtigkeit der Luft in der Röhre; und wenn wir die Dichtigkeit der schwingenden und strömenden Luft in einer offenen Röhre $= a$ nennen, so wird die Dichtigkeit in einer theilweise gedeckten Pfeife $= a + \frac{n^2-1}{n^2}a$ seyn. Ferner: Da sich die Töne in Luftarten von verschiedenen Dichten wie die $\sqrt[2]{}$ dieser Dichtigkeiten verhalten, so wird das Verhältniss beider Töne zu einander, die der offenen und der gedeckten Pfeife nämlich, seyn $= \sqrt{a} : \sqrt{a + \frac{n^2-1}{n^2}}$

Es heisse ferner die dem Tone der zum Theil gedeckten Pfeife entsprechenden Saiten- oder Pfeifenlänge $= x$, die der offenen bekannten Pfeifenlänge $= b$, so erhalten wir für alle gedeckte Pfeifen die Formel:

$$x = \frac{\sqrt{a + \frac{n^2-1}{n^2}a}.\ b}{\sqrt{a}}$$

Bei dieser Formel ist der Parallelismus der Schichten in den Querschnitten der Pfeife angenommen, und sie wird nur genaue Resultate liefern, wenn das Verhältniss $\frac{n}{1}$ sehr gross ist.

Im entgegengesetzten Falle wird der mittlere Theil der Luftsäule sich schneller bewegen, als der an den Seitenwänden und unter der Deckung befindliche Theil des Luftcylinders. Da übrigens die Lufttheilchen in der Pfeife durch Continuität, Attraction und Elasticität auf einander wirken, so wird der mittlere schneller sich bewegende Theil des Cylinders den an den Seitenwänden durch Deckung retardirten beschleunigen, hingegen die Parthie des Luftcylinders an den Seitenwänden den mittleren centralen Theil des Cylinders retardiren. Es kömmt hier darauf an, die endliche Geschwindigkeit beider wechselseitig auf ein-

Digitized by Google

ander wirkenden Luftmassen zu bestimmen, und dazu dient uns die nämliche Formel, welche die gemeinsame Geschwindigkeit zweier auf einander stossender Körper bestimmt, mit welcher sie sich nach dem Stosse bewegen. Sie heisst bekanntlich $C = \frac{MC + mc}{M + m}$. Substituiren wir in dieser statt C die bekannte Geschwindigkeit $= \sqrt{a}$ und statt c die ebenfalls bekannte $\frac{\sqrt{a}}{n}$: so erhalten wir $C = \frac{M\sqrt{a} + m\frac{\sqrt{a}}{n}}{M + m}$. Wird endlich in der ersten Formel $\frac{a - v^2}{2c}$ statt v^2 das Quadrat von $\frac{M\sqrt{a} + m\frac{\sqrt{a}}{n}}{M + m}$, so entsteht $\frac{a\,M^2 + m^2 - M^2\frac{a}{n^2} + m^2\,a}{M^2 + m^2}$; und diese Formel an die Stelle von $\frac{n^2 - 1}{n^2}\,a$ gesetzt, giebt die eigentlich für alle Fälle brauchbare Gestalt des Ausdrucks, in sofern wir immer m mit 1 bezeichnen, und m überhaupt für den in der Achse der Röhre liegenden Luftstrom gelten lassen, der von M umhüllt wird. Trifft es, dass $m = 1$ grösser wird als M, so wird M zum Bruch und die Formel ist in allen Fällen anwendbar für das Gesetz der Deckung der Pfeifen —

$$x = \frac{\sqrt{a + a\,M^2 + m^2 - M^2\frac{a}{n^2} + m^2\,a}}{\frac{M^2 + m^2}{\sqrt{a}}} \times b$$

Um darzuthun, wie genau die Theorie mit der Erfahrung übereinstimmt, will ich nur für zwei Fälle die Formel in Anwendung bringen, nämlich da, wo das Verhältniss $\frac{n}{1}$ gross, und da, wo es klein ist.

Es wurde eine cylindrische Pfeife, welche offen das $\equiv c$ gab, mit einem durchlöcherten Deckel versehen. Der Diameter des Pfeifencylinders war $= 5{,}0$, der der Deckelöffnung $0{,}7$, also das Verhältniss $\frac{n}{1} = 51{,}0204$.

Digitized by Google

Betrachte ich die Masse des Luftcylinders da, wo sie ins Freie strömt, als eine besondere Masse $= 1 = m$, und den Theil des Luftcylinders, der sich unter der Deckung befindet, gleichfalls als besondere Masse für sich: so ergiebt sich $51{,}0204 - 1 = 50{,}0204 = M$; die Druckhöhe $a = 4$ Zoll Wasserhöhe, welche nöthig ist, die Pfeife zur Ansprache zu bringen, so erhalten wir den Ausdruck $\frac{a M^2 + m^2 - M^2 \frac{a}{n^2} + m^2 a}{M^2 + m^2} = 3{,}996865 \ldots$ hierauf $4 + 3{,}996865 = 7{,}996865 \ldots$ hieraus die Wurzel $= 2{,}8278 \ldots$ Nennen wir die bekannte Länge der Pfeife $= 0{,}50000$, so erhalten wir, gemäss der Formel, zum neuen Ton $= x = 0{,}70695$; der Ton jedoch, den die Pfeife nach dem Monochorde gab, war $= 0{,}7054$ und fiel zwischen $\overline{\overline{Fis}}$ und $\overline{\overline{G}}$.

Bei einem andern Versuche war der Diameter des Deckels 3,5; die Pfeife selbst war die nämliche, wie im vorhergehenden Versuche. Das Verhältniss der Flächen $\frac{n}{1}$ war demgemäss $= 2{,}04$; also die beiden in Rechnung zu ziehenden Massen $m = 1$; $M = 2{,}04 - 1 = 1{,}04$; $a = 4$; $b = 0{,}50000$, woraus sich der Formel gemäss ergab $x = 0{,}590475$; der Ton der Pfeife nach dem Monochorde gab 0,5932. Der kleine Unterschied zwischen dem berechneten und durch Versuche ausgemittelten Resultate rührte wohl von dem verschiedenen Grade der Feuchtigkeit der inneren Wände, von Vernachlässigung der Berechnung der Reibung an den Wänden der Pfeife, von Nichtbeachtung des Barometerstands und anderen schwer in Rechnung zu ziehenden Ursachen her.

Wir haben schon in einem frühern Aufsatz erwähnt, dass durch die Art, unsere Orgelpfeifen anzublasen, jede bisher als offen betrachtete Pfeife eine *zum Theil gedeckte* sey, und wir können den eigentlichen Ton jeder an beiden Enden ganz offenen Röhre nur dann genau erhalten, wenn wir von der gewöhnlichen Art, Pfeifen zum Ansprechen zu bringen, ganz abweichen, und statt des gewöhnlichen Pfeifenfusses eine Schnautze am Blaswerke befestigen, die höchstens um den Durchmesser der Wände breiter und

Digitized by Google

dicker ist, als die zum Anblasen nöthige Ritze. Gegen solch eine schmale Schnautze bringe ich die auf einem vor- und rückwärts beweglichen Hebelwerke befestigte, an beiden Enden offene Röhre, deren einer Rand blos zu einem Labium zugeschärft ist, und nähere oder entferne sie der Schnautze so lange, bis der Ton anspricht.

Um sich von der Richtigkeit des Gesagten durch einen Versuch zu überzeugen, darf man nur eine gewöhnliche, an beiden Enden offene, Röhre so anblasen, dass sie, vom Munde so fern als möglich, wenn auch nicht zur vollen Ansprache, doch so ins Schwingen geräth, dass man die Quantität ihres Tons erkennen kann, was der *leiseste Luftstrom* zu bewirken vermag. Verschliessen wir hierauf die nämliche Röhre an einem Ende zum Theil durch einen Deckel, dass nur eine geringere Oeffnung übrig bleibt, so wird der Ton der Pfeife sogleich vertieft, und zwar in einen Verhältnisse, das sich nach unserer Formel genau berechnen lässt.

Dabei bemerken wir noch die besonders für die Folge wichtige Erscheinung, dass es *völlig einerlei sey*, ob ich die Pfeife an ihrem ganz offenen, oder an ihrem zum Theile gedeckten Ende anblasen lasse; der Ton wird immer der nämliche seyn. Derselbe Satz gilt auch für konische Pfeifen, *und es ist völlig gleich, ob ich sie an ihrem engern oder weitern Ende zum Ansprechen bringe.*

Theorie konischer Pfeifen.

Die Ursache, warum eine Luftsäule, von cylindrischen oder prismatischen Wänden begrenzt, in tonerregende Schwingungen geräth, obwohl die Luft in ihrem ruhigen Zustand innerhalb der Röhre die nämliche Spannung hat, als die äussere, liegt darin, dass, da die Oeffnung an beiden Enden der Röhre im Verhältnisse zum Inhalte der Röhre viel zu klein ist, als dass die erregte Welle sogleich frei in die Luft treten und sich verbreiten könne, die verdünnenden oder verdichtenden Schallwellen gegen die Wände der Röhre stossen, von

Digitized by Google

den Wänden mit gleicher Kraft zurückgestossen, jedes Mal verdichtet oder verdünnt, und so genöthigt werden, mit einer gewissen Geschwindigkeit in und auf einander und auf die Röhrenwände wirkend, nur nach einer Richtung fortzugehen, die in die Achse der Röhre fällt, und zwar mit einer retardirten Geschwindigkeit, deren Retardation eben von der Länge des Wegs abhängt, den sie zu machen haben. Durch diese Retardation wird das Maass jener wechselseitigen Verdichtung und Verdünnung der Luftschichten in den Pfeifen bestimmt, durch welche ein musikalischer Ton erregt werden muss.

Die *Bedingung der Entstehung* tonerregender Schwingungen der Luftsäulen in tönenden Höhlen ist durchaus die Reflexion jeder, in dem hohlen Körper erzeugten, wellenartigen Verdichtung oder Verdünnung von den *Wänden oder der Peripherie der Höhle auf der Achse des hohlen Körpers*, und von *dem Winkel*, unter welchem die von den Wänden des hohlen Körpers reflectirten Wellen die Achse des Körpers oder der Röhre durchschneiden, und also von der Kraft, mit welcher die reflectirten Wellen sich selbst in der Achse treffen und verdichten, davon hängt die Höhe des Tones überhaupt ab.

Der Einfallswinkel jedoch wird von der Neigung der Wände des Pfeifenkörpers Taf. I. Fig. 1. *ab cd* gegen die Achse *ef* bestimmt, und wir sehen, dass die Verdichtung der sich in der Achse treffenden Luftmolecüle die grösste, und also der Ton der tiefste seyn wird, wenn die nach den Seiten wirkenden Wellen in der Richtung ihrer Wirkung wieder zurückgeworfen werden, und diess kann nur geschehen, wenn die Wände der Pfeifen parallel sind. Bilden die Wände *a'b* mit der Achse divergirend einen Winkel, so wird dieser Winkel *a'ba* denjenigen Winkel bestimmen, unter welchem die reflectirte Wellenrichtung *ghi* die Achse durchschneidet. Die Kraft, mit welcher die Luftmolecüle unter dem Winkel *x* einander treffen, verhält sich aber bekanntlich zur vollen senkrechten Kraft, wie der Sinus *gh* des Neigungs-

Digitized by Google

winkels gkh zum Radius hk, und eben so verhält sich auch die Höhe des Tons oder die Pfeifenlänge. Der Ton ist in der Richtung der auffallenden und reflectirten Wellenrichtung hg der möglichst tiefste, und ist $= 0$, wenn der Neigungswinkel der Wände $aba = 45°$ ist. Denn so wird die reflectirte Wellenrichtung hi mit der Achse parallel seyn, und sie also *nie* durchschneiden oder treffen können. Nennen wir die Länge der Pfeife mit parallelen Wänden $= a$, den Neigungswinkel der einen Seitenwand gegen die Achse $aba = m$, den Radius $= r$, die zu findende Länge der Tonhöhe der konisch divergirenden Pfeifen $= x$: so haben wir

$a : x = r :$ *Sin.* $90 - 2m$ und daraus $x =$ *Sin.* $\frac{90 - 2ma}{r}$.

Benutzen wir, um die Formel durch ein Beispiel zu erläutern, als konische Pfeife ein gewöhnliches Mundstückchen, mit welchem die Hörner angeblasen werden. Dasjenige, welches mir gegenwärtig zur Hand ist, beträgt 15 Linien Decimalmaass in der Länge; der obere Durchmesser der weitern Mündung ist $=$ 0,6 Zoll, der untere engere 2 Linien $=$ 0,2 Zoll. Die Wände neigen sich, bei einem Drittheile der ganzen Länge des Mundstückchens angefangen, unter einem Winkel von 8° gegen die Achse. Eine Glasröhre mit der Hornembouchüre von gleicher Länge, und dem Durchmesser der engern Mündung stimmte nach der etwas tiefen Stimmung meines Monochordes $\overline{\overline{\overline{f}}}$. Geben wir diesem $\overline{\overline{\overline{f}}}$ die Verhältnisszahl 0,7500, das $\overline{\overline{\overline{o}}} = 1{,}0000$ betrachtet, so giebt uns obige Formel $x =$ *Sin.* $\frac{90 - 2ma}{r} = 0{,}720946275$;

das Mundstückchen, angeblasen auf eine schon oben bemerkte Weise, gab *fis* abwärts schwebend, dem die Verhältnisszahl 0,719410 entsprach. Wenn wir zugleich bedenken, dass bei Uebertritt des Luftstroms aus der engern Röhre in die allmälige Erweiterung, die strömende Luft einen Theil des Druckes der Atmosphäre aufhebt, und saugend wirkt, was sich sehr wohl durch Anwen-

Digitized by Google

dung unserer ersten Formel für gedeckte Pfeifen finden liesse: so möchte sich die Differenz zwischen der Rechnung und Erfahrung wohl heben lassen.

Diese Pfeife hat wieder die wohl zu bemerkende Eigenschaft, dass ihr Ton immer der nämliche bleibt, man mag sie am weitern oder engern Ende durch meine obige Maschine anblasen lassen.

Fangen wir nun an, diese konische Pfeife an ihrem weitern Ende zu decken, so müssen wir diese Pfeife, wegen der von den geneigten Seitenwänden sowohl, als dem Deckel in sich selbst reflectirten Wellen, als eine doppelt gedeckte betrachten, und sie kömmt dann ganz mit unseren gedeckten konischen überein, die gleichfalls doppelt gedeckte sind; denn unsere bisher als offen erklärten Pfeifen sind einseitig theilweise gedeckte Pfeifen, *völlig offene* Pfeifen wurden noch gar nie angewandt.

Nehmen wir, um das Gesagte durch ein Beispiel zu erläutern, unsere so eben berechnete konisch divergirende Pfeife und stellen sie uns als an einem, und zwar dem weitesten Ende gedeckt vor: so wird sie um eine Octave vertieft werden, und unsere Hornembouchüre würde statt $\overline{\overline{fis}}$ die tiefere Octave $\overline{\overline{f}}$ geben, da die Tonerhöhung, des Deckels halber, eingehüllt, und die Pfeife so als eine cylindrische betrachtet werden müsste. Aber das unten engere Ende ist im Verhältnisse zum körperlichen Inhalte der Pfeife viel zu eng, um der von dem oben weitern Ende zurückgeworfenen Luftmasse den freien Ausgang zu gestatten. Die Luft wird sich neuerdings verdichten und den Ton, im Verhältnisse des grössten Querschnittes der Pfeife zur kleinsten Oeffnung, erniedrigen, so dass wir unsere gewöhnliche Formel für gedeckte cylindrische Pfeifen gebrauchen können; denn wir müssen uns die an einem Ende gedeckte konische Pfeife als eine cylindrische vorstellen, die an einem Ende völlig, am andern nur zum Theile gedeckt ist.

Eine mit unsrer Hornembouchüre gleich lange Röhre würde, an einem Ende gedeckt, die tiefere Octave $\overline{\overline{f}}$

Digitized by Google

geben, wie wir so eben gesagt haben. Berechnen wir jedoch, da alle diese konischen gedeckten Pfeifen immer auf eine gleich lange cylindrische Röhre reducirt werden müssen, deren Weite dem weitesten Theile der konisch gedeckten Pfeife gleich ist, — auch die Vertiefung für die zweite Deckung der kleinern Mündung nach unsrer Formel für gedeckte Pfeifen: so erhalten wir, wenn wir das Verhältniss der kleinern Mündung unsrer Hornembouchüre zur grössern betrachten, welches wie 1 : 9 ist, und den Ton einer gleich langen an einer gedeckten Röhre $= \frac{\equiv}{f}$ nebst der Verhältnisszahl = 0,7500 in Rechnung bringen: 1,533. Der wirkliche Ton der Pfeife nach dem Monochord ist als Verhältnisszahl: 1,5342 und fällt zwischen *Gis* und *a*. Die Pfeife hat sich also durch ihre obere Deckung in eine doppelt gedeckte Pfeife verwandelt, und sich um eine Octave und eine übermässige 6te vertieft.

Stellen wir uns ein Medicinglas gleich unserm Hornmundstückchen als eine doppelt gedeckte Pfeife vor, wissen das Verhältniss ihrer engern Halsöffnung und die Weite ihres Bauches, nebst dem Verhältniss ihrer noch über die grösste Weite angrenzenden Wölbung, die bei Bestimmung der Länge einer entsprechenden cylindrischen Röhre in Rechnung gezogen werden muss, so lässt sich der Ton der Flaschen eben so genau bestimmen, und alle Räthselhaftigkeit ist verschwunden.

Beim Pfeifen mit dem Munde bildet die Mundhöhle eine doppelt theilweise gedeckte Pfeife. Sie bedarf keines scharfen Labiums, weil die Luftwelle beim Durchgange durch die kegelförmige Oeffnung der Lippen gleichfalls auf die in diesem Kegel enthaltene Luftsäule stösst, Widerstand findet, retardirt und so genöthigt wird, sich wellenförmig in die der Mundhöhle zu verbreiten. Die Hauptsache kommt hier auf die Regulirung des Athems an, so wie überhaupt, um die tonerregende Schwingung mancher Luftsäule zu Stande zu bringen, nur ein äusserst leiser, *hauchartiger Luftstrom* nöthig ist; es lassen sich dadurch Töne entwickeln, von deren Beschaffenheit man bisher noch keine Ahnung zu haben scheint.

Digitized by Google

Ich habe einen tiefen Ton der Mundhöhle zu Wege gebracht, indem ich ein cylindrisches, dünnes hölzernes Rohr von 0,4 Zoll Oeffnung und 1 Zoll Länge zwischen die Lippen steckte und den Athem *rasch* an mich zog. Die Röhre geräth dadurch so sehr ins Schwingen, dass sie eine fast unausstehliche kitzelnde Empfindung in den Lippen erregt. Statt der widerstehenden Luftsäule innerhalb des Rohres oder der kegelförmigen Oeffnung der Lippen, dient der Rand der Oeffnung einer metallenen oder hölzernen Platte selbst, wie diess bei dem *sogenannten Vogelrufe* der Jäger der Fall ist. *Indem die Luft durch die Oeffnung ausströmt*, stösst die Peripherie des ausströmenden Luftcylinders an den Rand der Oeffnung, verdichtet sich da und geht wellenförmig ins Innere der tönenden Höhle. Nimmt man von einem Vogelrufe der Jäger eine Platte weg und bläst durch die andere noch übrige Oeffnung, so entsteht keine tonerregende Schwingung. Hält man aber parallel mit der Platte nur eine Messerschärfe der Peripherie des durch die kleine Oeffnung strömenden Strahls entgegen, an der Stelle, wo sich sonst der Stand der Bodenplatte unseres kleinen Instrumentes befand: so erscheint sogleich wieder ein Ton. Ein solcher Vogelruf der Jäger ist demnach eine doppelt theilweise gedeckte Pfeife, die statt auf die gewöhnliche Weise von aussen nach innen, gerade umgekehrt von innen nach aussen angeblasen wird; denn erst der Stoss der durch die eine Oeffnung strömenden Luft auf die entgegengesetzte Bodenplatte und den Rand der in dieser Bodenplatte befindlichen Oeffnung, bringt die Luftmasse im Innern des hohlen Körpers zur seitlichen Wellenschwingung, und also zu tonerregenden Schwingungen.

Als Zusatz zu dem Artikel über die menschliche Stimme in meiner frühern Abhandlung will ich nur noch bemerken, dass es in der *Gewalt des Sängers* liegt, bald die *eine*, bald die *andere* Membran der Stimmritze schwingen zu lassen. Darauf beruht die ganze Kunst, einen *reinen fliessenden* Triller zu schlagen. Die alten Singmeister hatten von dem Vorgange dabei einen ziemlich guten Begriff,

Digitized by Google

denn sie lehrten, um einen guten Triller zu schlagen, müsse man die Töne im Munde *geläufig hin-* und *herwälzen*, und dieser Ausdruck bezeichnet wunderbar genau die Bildung des Trillers, indem dabei, wenn er rein gelingen soll, den tiefern Ton die eine, den höhern Ton die andere Membran übernimmt. Schlägt man einen Triller langsam und voll, so wird man sehr deutlich bald die eine, bald die andere Parthie des Halses zitternd fühlen.

Beugt sich in einiger Entfernung der Kehldeckel über die Stimmritze, dass die ausströmende Luft an denselben stösst: so vertieft sich dadurch der Ton, und die Membran geräth ins Schwingen, wenn sie so lose gespannt ist, dass sie ohne die Reflexion der Welle von dem Kehldeckel nicht mehr Kraft genug hätte, niederzusteigen und in Schwingung zu gerathen. Legen sich die Stimmritzenbänder so nahe an einander, dass ihre Ränder sich an *einem Theile berühren*, so entsteht der sogenannte *Falsetton*, die Bänder werden dadurch an ihrer Berührungsstelle frei zu schwingen verhindert, auch etwas verkürzt, und an der Berührungsstelle entsteht der *schnarrende heisere Ton*, der das *Falset* charakterisirt. Auch bei der Heiserkeit selbst sind die Membrane u. dgl. so geschwollen oder ausgedehnt, dass sie sich an einer Stelle berühren u. dgl.

Man kann sich von der Richtigkeit des Gesagten sehr wohl an der kleinen Maschine überzeugen, die ich in dem ofterwähnten Aufsatz angegeben habe. Es ist hier nur die Vorsicht zu beobachten, dass dasjenige Häutchen, welches ruhig bleiben soll, stärker gespannt werde, und dass das zweite, welches den Ton hervorzubringen bestimmt ist, in der Art an der Mündung befestigt werde, dass sein Rand, welcher schwingen soll, sich frei auf- und niederbewegen kann, ohne eine gewölbte Form anzunehmen, deren Mittelpunct nicht in die Ritze, sondern seitwärts derselben fällt, welches verhindert, dass die Luft schnell genug seitwärts auszuweichen vermag. Ich bewirke die richtige Form des Häutchens dadurch, dass ich eine Linie breit von dem freien Rande des einen Häutchens, welches schwingen soll, rückwärts gegen die Wand, eine Linie des Häutchens, parallel mit seinem freien Ende, welches schwingen soll, etwas stärker spanne; dadurch entsteht eine kleine einwärts gebogene Falte, und der Rand des Häutchens schwingt bis zu dieser Stelle sehr leicht auf und nieder.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Zur Metallurgie und Mineralogie.

1. *Einige Versuche über das Platin*, von *Richard Phillips* *).

Im dritten Bande des *Quaterly Journal of Science* ist eine Abhandlung des Herrn *J. T. Cooper über einige Verbindungen des Platins* enthalten, worin der Verfasser die Beobachtung mittheilt, dass wenn eine Lösung von Platinchlorid mit einer Lösung von neutralem weinsauren Natron erhitzt wird, ein schwärzliches Pulver niederfällt, welches, gewaschen und bei einer Temperatur von 300° F. getrocknet, durch nachheriges Erhitzen bis zum Rothglühen einen abermaligen Verlust von 2,8 Proc. erleidet. Weil sich nun in diesem schwarzen Pulver weiter nichts ermitteln liess, als Platin und Wasser, so betrachtet Herr *Cooper* dasselbe als ein Metallhydrat, bestehend aus 44,328 = 2 At. Platin und 1,125 = 1 At. Wasser, welche Verhältnisse mit den Resultaten des Experimentes ziemlich gut übereinstimmen.

Es ist seltsam, dass Herr *Cooper* dieser von ihm angekündigten interessanten Thatsache keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt hat; denn es ist, glaube ich, das erste Beispiel einer Aufzeichung einer Verbindung des Wassers mit einem vorher nicht oxydirten Metalle; keiner der zahlreichen Schriftsteller, welche ich über diesen Gegenstand zu Rathe zog, erwähnet solche Zusammensetzungen.

Wiewohl ich nun dieses schwarze Pulver, zu ge-

*) Aus dem *Philosoph. Magaz. and Journ. of Sc.* (Febr. 1833. S. 94) übersetzt von *Ad. Duflos*.

Digitized by Google

wissen besonderen Absichten, wiederholt bereitet habe, so habe ich doch nur unlängst erst seine Eigenschaften untersucht. Ich löste etwas Platin auf, fällte es auf die beschriebene Weise, wusch und trocknete das Pulver bei einer Temperatur von 212° F., erhitzte es hierauf allmälig bis zum Rothglühen und fand, dass es hierdurch einen Gewichtsverlust von 1,41 Proc. erlitt. Dieser Versuch wurde mit geringer Abänderung wiederholt; der Unterschied im Gewichtsverlust betrug nur 0,14 Procent. Bemerken muss ich zwar, dass Herr *Cooper* den Niederschlag bei 300° trocknete, während ich nur 212° anwandte, bevor ich ihn bis zum Rothglühen erhitzte; ich fand aber, dass die Gewichtsverminderung nach der zweiten höhern Erhitzung nur wenig mehr als die Hälfte von der, welche in diesem Versuche beobachtet wurde, austrug.

Angenommen also, dass der schwarze Niederschlag ein Hydrat des Platins sey, so würde aus meinen Versuchen hervorgehen, dass es ungefähr aus 4 At. Metall auf 1 At. Wasser zusammengesetzt sey. Nun ist aber die Existenz eines so zusammengesetzten Hydrats an sich äusserst unwahrscheinlich, und wird es noch mehr durch die Annahme, dass ein Metall ohne vorhergehende Oxydation ein Hydrat bilden sollte; denn ein solcher Fall steht der Erfahrung ebenso durchaus entgegen, als die Annahme, dass ein Metall sich ohne Dazwischenkunft des Sauerstoffes mit einer Säure verbinden sollte.

Ich bin daher geneigt, jene 1,41 Procent Wasser, welche in dem schwarzen Pulver verbleiben, nachdem es bis zu 212° erhitzt worden, als damit gemengt, aber nicht verbunden, zu betrachten. Einige Umstände sind vorhanden, welche diesen Schluss unterstützen. Wird das schwarze Pulver stark gepresst oder in einem Glasmörser zerrieben, so tritt das metallische Ansehen des Platins so vollkommen hervor, als nach Anwendung der Rothglühhitze, was, meines Erachtens, schwerlich der Fall seyn könnte, wenn es mit dem Wasser in chemischer Verbindung sich befände. Dass das Platin sich in dem schwarzen Pulver in metallischem Zustande befindet, wird durch sei-

Digitized by Google

ne gänzliche Unlöslichkeit in Salpeter- oder Salzsäure bewiesen, wenn es frisch niedergeschlagen und bevor es noch getrocknet worden ist. Ein anderer Umstand, welcher mich veranlasst zu glauben, dass es kein Hydrat sey, ist der, dass es ganz den Zweck des Platinschwamms erfüllt beim Anzünden eines Wasserstoffgasstroms und beim Detoniren eines Gemengs aus Sauerstoff- und Wasserstoffgas; in der That scheint es mir ein vortreffliches Präparat zu diesen Zwecken zu seyn, auch kann es mit grosser Leichtigkeit dargestellt werden.

Es ist wahrscheinlich, dass noch einige andere Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoffe schwach ist, in gleicher Weise durch weinsteinsaure Salze metallisch niedergeschlagen werden können; auch habe ich gefunden, dass es mit Gold der Fall ist. Wird weinsaures Natron zu einer Auflösung von Chlorgold gesetzt, so tritt die Wirkung erst bei Anwendung von Wärme ein, dann geht aber die Fällung des metallischen Goldes schnell und auf eine ganz so merkwürdige Weise, wie beim Platin, vor sich.

Da das weinsaure Natron nicht für gewöhnlich zu haben ist; so habe ich einige Male weinsaures Kali angewandt; waren in diesem Falle die Lösungen kalt, so fiel das bekannte Platindoppelsalz nieder, bei Anwendung von Wärme ging aber die Erzeugung des schwarzen Pulvers sehr schnell von Statten. Weinsaure Kalkerde und weinsaures Ammoniak brachten denselben Erfolg zu Wege, dagegen brachten Weinsäure und doppeltweinsaures Kali nicht eher einen Niederschlag hervor, als bis ein Alkali hinzugesetzt worden war.

Ich glaube, dass das Platinchlorid mit Vortheil als Reagens für Weinsäure angewandt werden kann, wenn diese nur vorher mittelst eines Alkali's gesättigt oder übersättigt worden. Die Bildung des schwarzen Pulvers geht unter augenscheinlicher Gasentwickelung vor sich. Da ich vermuthete, dass dieses Gas Kohlensäure sey, so leitete ich dasselbe in Kalkwasser, und erhielt einen reichlichen Niederschlag; es ist daher wahrscheinlich, dass der

Digitized by Google

Wasserstoff der Weinsäure sich mit dem Sauerstoffe des Platinoxydes verbindend, letzteres in den metallischen Zustand zurückführt, während der Sauerstoff und Kohlenstoff Kohlensäure erzeugen.

Gegenwärtig bin ich mit einigen Untersuchungen über das Platinoxyd, welches durch Einwirkung des salpetersauren Quecksilberoxyduls niedergeschlagen wird, beschäftigt.

---

2. *Nachträgliche Bemerkungen über den Uralit,*

von

Gustav Rose *).

In einer frühern Abhandlung in *Poggendorff's* Ann. Bd. XXII. S. 321 ff. hatte der Hr. Verf. Krystalle beschrieben, die in den Grünsteinen vom Ural vorkommen, welche bei der äussern Form des Augits nur die Spaltungsflächen der Hornblenden besitzen, und hatte diese Krystalle *Uralit* zu nennen vorgeschlagen. Er hat seit dieser Zeit Uralite auch von anderen Fundorten aufgefunden, und hielt es, bei dem Interesse, welches diese Krystalle für die Frage über die Vereinigung der Hornblende und des Augits in eine Gattung haben, mit Recht nicht für der Mühe unwerth, dieselben zu beschreiben, da sie zur Bestätigung der früheren dienen. Der Hr. Verf. beschreibt demnächst

1) *Uralit aus Tyrol*, an mehreren Orten in dem dortigen Grünstein- oder Augitporphyr, am ausgezeichnetsten in den Grünsteinen von Predazzo, im Thale des Avisio, unter ähnlichen Verhältnissen, wie im Ural, vom Hrn. Verf. an Ort und Stelle aufgefunden. Auch scheint das sogenannte Antophyllitgestein von Clausen zu Brixen dem Hrn. Verf. zu den Uralit enthaltenden Grünsteinen Tyrols zu gehören. — Ferner fand er

*) Auszug aus einer in *Poggendorff's* Ann. Bd. XXVII. S. 97—106 abgedruckten, vom Herrn Verfasser zur Benützung für das Jahrbuch freundlich mitgetheilten, kleinen Abhandlung. *D. H.*

Digitized by Google

2) *Uralit von Mysore in Ostindien* in der königl. Sammlung zu Berlin, ebenfalls in Grünstein von jener Localität eingeschlossen. — Am merkwürdigsten aber ist der

3) *Uralit von Arendal in Norwegen*, von dem Hrn. Verf ebenfalls in der Berliner Königl. Sammlung, in aufgewachsenen, bisweilen ziemlich grossen Krystallen, mit Epidot, gelbem Titanit und Zirkon zusammen vorkommend, beobachtet. Die Form dieser Krystalle wird genau beschrieben und die Resultate der Messungen stehen in Uebereinstimmung mit den früheren anderer Uralite. Die Flächen dieser Krystalle sind aber gleichsam ganz drusig durch kleine hervorstehende Kanten, die, untereinander und den Seitenkanten der Uralit-Prismen parallel, von kleinen Hornblende-Prismen gebildet werden.

„Diese Uralite von Arendal sind merkwürdig," fügt der Hr. Verf. schliesslich der Beschreibung dieser neuen Uralite hinzu, „weil bei ihnen wirklich die Seitenflächen der Hornblende und des Augits zusammen vorkommen, was, wenn gleich sehr gut möglich, doch bisher noch nicht beobachtet war. Man kann ganz deutlich sehen, dass das Drusige der Flächen nicht dadurch hervorgebracht ist, dass die Flächen eines Uralitkrystalles mit kleinen Hornblendekrystallen in paralleler Stellung mit dem Uralitkrystall bedeckt sind, etwa wie bei den Augitkrystallen von Arendal, die ich in der frühern Abhandlung (a. a. O. Bd. XXII. S. 333.) beschrieben habe; denn die Erhabenheiten auf den Flächen der Uralitkrystalle von Arendal lassen sich nicht ohne Beschädigung derselben herunternehmen, sie hängen mit der Masse des Krystalls vollkommen zusammen, und haben mit ihr eine gleiche Farbe, welches alles nicht der Fall ist, wenn die Augitkrystalle mit kleinen Hornblendekrystallen bedeckt sind. Dieses wirkliche Zusammenvorkommen der Flächen des Augits und der Hornblende ist ein Grund mehr, um beide Substanzen in eine Gattung zu vereinigen."

„Die Erscheinung indessen, dass Augitkrystalle mit kleinen Hornblendekrystallen bedeckt sind, findet sich viel häufiger, als ich anfänglich glaubte. Sie kommt fast bei allen Augitkrystallen vor, die sich in Kalkspath ge-

Digitized by Google

bildet haben, und findet sich bei den meisten Augitkrystallen vom Baikalsee und von Arendal. Bei einer Druse von grossen grasgrünen Augitkrystallen von Arendal, die sich in der Berliner Königl Sammlung befindet, haben die Seitenflächen des Augits dadurch ein ganz geflecktes Ansehen erhalten. Sie sind nämlich stellenweise ganz glatt und glänzend, und stellenweise durch kleine parallel liegende Hornblendeprismen drusig. Man kann ihre Winkel noch mit dem Reflexionsgoniometer messen, da ihre gleichliegenden Seitenflächen immer zu gleicher Zeit spiegeln; gegen das Ende werden die kleinen Hornblendeprismen faserig, ragen über die Endfläche des Augits hervor, und haben hier vollkommen das Ansehen des Asbestes. Man kann bei diesen Augitkrystallen ganz bestimmt auch durch die Messung beweisen, dass der Asbest, wenigstens gewisser Asbest, nichts anderes als Hornblende ist, was durch die sehr ähnliche chemische Zusammensetzung durch *v. Bonsdorf* und Anderen schon nachgewiesen ist."

„Die Uralite sind also schon an sehr verschiedenen Orten, und am häufigsten im Grünstein eingewachsen vorgekommen. Immer aber haben sie sich, nach den gemachten Erfahrungen, nur in den Grünsteinen gefunden, in welchen Albit oder Feldspath nicht vorkommen, oder wenigstens nicht deutlich ausgeschieden vorkommen; mit der Bildung dieser Mineralien scheint die Bildung des Uralits aufzuhören, und statt dessen Hornblende an seine Stelle zu treten."

„Ich hatte in der eben erwähnten Abhandlung, in welcher ich die Uralite vom Ural beschrieb, noch einige andere Bemerkungen über denselben hinzugefügt. Es schien mir, dass man bei der grossen Aehnlichkeit, die auch sonst zwischen Augit und Hornblende stattfindet, den Uralit auf keine andere Weise erklären könne, als dass man annehme, dass beide Substanzen nur *eine* Gattung bilden, und dass die Schwierigkeiten, die dieser Vereinigung im Wege liegen, und die hauptsächlich in der

Digitized by Google

chemischen Zusammensetzung beider bestehen, wahrscheinlich gehoben würden, wenn erst vollständigere Reihen von Analysen der Augite und Hornblenden angestellt wären."

„Hr. Prof. *Glocker* hat sich indessen gegen diese Vereinigung erklärt (*N. Jahrb. d. Chem. u. Phys.* Bd. V. S. 373.), hat aber, ohne den von mir angeführten Schwierigkeiten, die sich derselben entgegenstellen, neue hinzuzufügen, von dem Uralit eine Erklärung gegeben, die gewiss Jeder, wie auch Hr. *Glocker* selbst, für unmöglich halten würde, wenn er die Krystalle gesehen hätte. Hr. *Glocker* giebt zwei Erklärungen für die Uralitkrystalle an, von denen die eine oder die andere gelten könnte. Die Uralite sind nach ihm entweder Hornblendekrystalle, um welche sich eine Hülle von Augit gelegt hat, oder sie sind Afterkrystalle. Im erstern Falle müsste man aber doch die Masse der Hülle von der des Kerns unterscheiden können, wie diess bei den von mir beschriebenen Uralitkrystallen, die sich um einen Kern von Augit gebildet haben, vollkommen der Fall ist. Die Farbe der Masse des Uralits ist bei diesen Krystallen schwärzlich-grün, und verläuft sich durchaus nicht in die viel lichter grüne des Augits, so dass die Gränze zwischen beiden Massen ganz deutlich zu erkennen ist. Wären nun die Uralite nichts anderes, als Hornblendemasse mit einer äussern Hülle von Augit, so müsste man doch auch hier zwischen der Masse der äussern Hülle und dem Hornblendekern eine Gränze wahrnehmen können, was aber auch mit der schärfsten Lupe nicht möglich ist. Die Masse des Uralits ist, abgesehen von den Augitkernen, die sie zuweilen enthalten, bis zu den äusseren Umrissen, die auf den Bruchflächen des Grünsteins ganz scharf sind, in Farbe und Textur ganz gleichartig, und von einer umgebenden Hülle ist durchaus nichts zu sehen."

„Eben so wenig passt die andere Erklärungsart, dass die Uralite Afterkrystalle seyen, da sie im Innern vollkommene Spaltbarkeit besitzen, die bei Afterkrystallen nie stattfindet; denn die glatten Flächen, die man im In-

Digitized by Google

nern mancher Afterkrystalle wohl öfter beobachtet, sind, wie schon *Haidinger* bemerkt, keine Spaltungsflächen, sondern rühren von Sprüngen her, die parallel den Spaltungsrichtungen gehen, und bei den Afterkrystallen nicht zerstört wurden. Zwar könnte das drusige Ansehen der aufgewachsenen Uralitkrystalle von Arendal zu der Meinung veranlassen, sie für Afterkrystalle vom Augit anzusehen, die nur das Ausgezeichnete besässen, dass die neugebildeten Hornblendekrystalle eine unter einander und der Hauptaxe des Afterkrystalles parallele Lage hätten, wodurch eine scheinbare Spaltbarkeit der ganzen Masse hervorgebracht würde, zumal da diese Krystalle im Innern, wie auch auf der Oberfläche, oft voller Höhlungen sind. Wenn indessen Krystalle durch Temperaturveränderung oder chemische Zersetzungen sich auf die Weise verändern, dass sich im Innern Krystalle einer andern Form bilden, so sind die kleinen inneren Krystalle nie sämmtlich unter einander parallel, sondern stehen rechtwinklig auf den Flächen, welche zuerst die Temperaturveränderung oder Zersetzung erlitten, wovon man sich sehr leicht bei dem geschmolzenen Zucker überzeugen kann, wenn er sich in krystallisirten Zucker umändert. Da bei dem Uralite von Arendal die äusseren Hornblendekrystalle unter einander parallel sind, die Höhlungen, die er enthält, wie oben angeführt, offenbar von ausgewaschenem oder ausgefressenem Kalkspath herrühren, so können auch diese Uralite keine Afterkrystalle seyn."

„Es scheint mir daher auch jetzt nichts Anderes übrig zu bleiben, als anzunehmen, dass Augit und Hornblende nur *eine* Gattung bilden, in welcher bei den dazu gehörenden Krystallen durch besondere Umstände, von denen ich einige in der erwähnten Abhandlung wahrscheinlich zu machen suchte, sich entweder die Spaltungsflächen des Augits oder der Hornblende ausbildeten. Man muss hiernach also annehmen, dass Beständigkeit der Spaltungsrichtungen, sowohl in Rücksicht der Vollkommenheit,

Digitized by Google

als auch der Lage, bei isomorphen Körpern nicht immer Statt finde, ebenso wie auch bei diesen nicht immer völlige Gleichheit der Winkel vorkömmt. Eine Verschiedenheit der Spaltbarkeit, in Rücksicht der Vollkommenheit, sehen wir schon bei dem Hypersthen und Diallag, die, mit dem Augit schon bisher zu einer Gattung vereinigt, beide aber eine Spaltungsrichtung haben, die viel vollkommener ist, als die gleichliegende beim Augit. Bei der Hornblende und dem Augit findet nun noch eine Verschiedenheit in der Lage der Spaltungsrichtungen statt, die in dem einen Falle parallel den Flächen eines Prisma's von $124\frac{1}{2}^{\circ}$, in dem andern Falle parallel den Flächen eines Prisma's von 87° Statt findet; da aber diese Richtungen sehr gut krystallographisch vereinbar sind (die Einwendungen, die Hr. Prof. *Glocker* dagegen macht, werden am besten dadurch widerlegt, dass beide Prismen wirklich zusammen vorkommend beobachtet worden sind), so kann auch dieser Umstand kein Hinderniss seyn für die Vereinigung von Augit und Hornblende, welche hiernach nothwendig zu seyn scheint, es sey denn, dass ganz neue, die Ansichten verändernde Thatsachen aufgefunden würden. Wenn aber auch Hornblende und Augit in eine Gattung zu vereinigen sind, so scheint dessenungeachtet der für den Uralit vorgeschlagene besondere Name nicht nur zweckmässig, sondern auch nothwendig zu seyn, ebenso wie die Namen Diallag und Hypersthen, die auch nach der Vereinigung dieser Substanzen mit dem Augit nicht nur beibehalten sind, sondern auch nicht entbehrt werden können."

Digitized by Google

Vermischte Notizen.

1. *Auffallend schwache Wirkung des Phosphors in Stangen auf den thierischen Körper.*

Tilloy, Apotheker zu Dijon, hat neuerdings wiederholt die schon früherhin bekannte Erfahrung gemacht, dass Phosphor in ganzen Stücken ohne merklichen Nachtheil verschluckt werden könne, worauf wahrscheinlich das ganze Kunststück des sogenannten Feuerkönigs, des bekannten Herrn *Chabert* (vgl. Jahrb. XVII. S. 366.), bedeutende Mengen Phosphor zu verschlucken, beruht. Herr *Tilloy* liess nämlich eine Katze zwei Gran Phosphor in cylindrischen Stücken verschlucken, indem er dieselben mit Wasser rasch in den Pharynx eingoss. Die Gesundheit des Thieres wurde dadurch nicht im Mindesten getrübt; auch erlitt der Phosphor keine Veränderung. Er wurde am andern Tage mit den Excrementen ausgeworfen, welche sehr stark phosphorescirten. Mit heissem Wasser behandelt, lieferten sie beinahe dieselbe Quantität von Phosphor wieder, welche dem Thier eingegeben worden war. (*Journ. de Chem. med.* April 1833. S. 248.)

2. *Bemerkungen über einige chemische Farbenwandlungen*,

von

H. F. Talbot, Esq. *)

Ueber die Ursache der auffallenden Farbenwandlungen, von denen wir bei chemischen Versuchen so häu-

*) Aus dem *Philos.' Magaz.' and Journ. of Sc.* (Mai 1833.) S. 359., übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

fig Zeuge sind, ist noch sehr wenig Zuverlässiges bekannt. Es ist noch keine Theorie aufgestellt worden, welche einigermassen das Gesammte dieser Erscheinungen umfasst, und nicht selten befinden wir uns wegen einer genügenden Erklärung in Verlegenheit. Doch stehen diese Phänomene wahrscheinlich in irgend einer sehr nahen Beziehung zu der elementaren Constitution der Körper, und sind daher wohl unserer besondern Aufmerksamkeit werth. Ich will hier einige wenige Thatsachen anführen, welche sich auf diesen Gegenstand beziehen, in der Hoffnung, Andere zu veranlassen, diese Untersuchungen zu verfolgen.

Man sollte meinen, dass das Wasser, als ein farbloser Körper, beim Vermischen mit anderen Substanzen, welche keine entschiedene Farbe besitzen, nur farblose Verbindungen hervorbringen könnte. Nichtsdestoweniger ist es aber das Wasser allein, dem das schwefelsaure Kupfer seine äusserst lebhaft blaue Farbe verdankt, wie sich durch ein einfaches Experiment vollkommen erweisen lässt. Calcinirt man nämlich dieses Salz bei schwacher Rothglühhitze, pulverisirt es dann und übergiesst das erhaltene schmutzig weisse Pulver mit wenigem Wasser: so wird, unter Wärmeentwickelung, ein schwaches zischendes Geräusch hörbar, wie beim Löschen des Kalks, und in demselben Augenblick erscheint die blaue Farbe wieder. Ein sehr nettes Experiment ist es, den Vorgang unter dem Mikroskope zu beobachten; man sieht, wie in dem Augenblicke, wo ein Wassertropfen mit dem Vitriol in Berührung kommt, das gestaltlose Pulver in blaue Prismen anschiesst.

Sind wir nun berechtigt zu schliessen, dass das Wasser die Tendenz habe, den Körpern im Allgemeinen eine blaue Farbe eher, als jede andere, mitzutheilen? Keineswegs; denn in anderen Fällen findet gerade das Umgekehrte Statt, d. h. das Wasser zerstört die blaue Farbe, anstatt sie hervorzurufen. Das schwefelsaure Molybdän z. B. liefert bei hinlänglicher Concentration eine sehr dunkelblaue Auflösung, welche nur mit einer sehr geringen

Digitized by Google

Menge Wassers verdünnt zu werden braucht, um vollkommen farblos zu werden. Die Wirkung des Wassers auf Kupfer und Molybdän ist sonach von ganz entgegengesetzter Art. Wendet man Ammoniak an, anstatt des Wassers, so beobachtet man denselben Gegensatz, nur noch deutlicher. Ein anderes bemerkenswerthes und wohlbekanntes Beispiel der Art liefert der salzsaure Kobalt, dessen schöne blaue Farbe durch einen sehr geringen Zusatz von Wasser gänzlich vernichtet wird.

Das salzsaure Kupfer wird in den meisten chemischen Werken als eine Flüssigkeit von hellgrüner Farbe beschrieben. Wie unvollkommen aber diese Angabe ist, wird sich aus folgendem Versuch ergeben. Werden schwefelsaures Kupfer und trockener, oder nur wenig feuchter, salzsaurer Kalk in einem Mörser zusammen gepülvert, so entsteht salzsaures Kupfer von dunkelgelber, häufiger noch von gelblichbrauner Farbe. Setzt man nur wenige Tropfen Wasser zu, so geht die gelbe Farbe schnell in eine hellgrüne über. Durch einen weitern Zusatz von Wasser wird die Mischung grünlichblau, himmelblau und endlich farblos. Wird das Wasser in der Wärme verdampft, so erscheinen dieselben Farben von Neuem, nur in umgekehrter Ordnung.

Turner in seinen *Elementen der Chemie*, begleitet die Angabe, dass Salpetersäure durch einen geringen Gehalt von orangegelbem Salpetergas eine grüne Färbung erhält, mit der Bemerkung: es sey schwer einzusehen, wie eine orangegelbe Flüssigkeit durch bloses Verdünnen die verschiedenen Schattirungen von Grün und Blau hervorzubringen im Stande sey. Nun aber scheint die eben erwähnte Eigenschaft des salzsauren Kupfers ein ganz ähnliches Beispiel der Art darzubieten.

Die blose Anwendung von Wärme bringt oft einen auffallenden Farbenwechsel hervor, welcher beim Erkalten der Substanz wieder verschwindet. Mennige, Zinnober und Zinkoxyd sind wohl bekannte Beispiele der Art. Ein anderes interessantes Beispiel liefert das schwefelsaure Molybdän, dessen schöne blaue Farbe sich beim Erwärmen in eine

Digitized by Google

blassgelbe umändert, beim Erkalten aber wieder zurückkehrt *).

3. *Ueber Doppelt-Chlorschwefel.*

Im 5ten Bande des N. Jahrb. S. 81. sind die Untersuchungen von *Dumas über die Schwefelchloride* mitgetheilt, denen zufolge dieser Chemiker, *H. Rose's* Angaben entgegen, behauptet, dass sich durch lange fortgesetztes Einleiten von Chlorgas in Schwefel und Rectification der gebildeten Flüssigkeit bei 60 bis 70° C. eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit 2 At. Chlor erhalten lasse. *H. Rose* **) hat die Versuche von *Dumas* wiederholt und Resultate erhalten, welche mit denen dieses letztern nicht übereinstimmten. Das Maximum des Chlorgehaltes des nach der Angabe des französischen Chemikers bereiteten und bei sehr gelinder Hitze abdestillirten Chlorschwefels fand *Rose* = 66,59 Procent. Eine andere, im Kochen abdestillirte Verbindung zeigte merkwürdigerweise einen etwas grössern Chlorgehalt, nämlich 67,45 Procent. Beide Ergebnisse entsprechen indess keiner Zusammensetzung aus 1 At. Schwefel- und 2 At. Chlor, wiewohl sie allerdings einer solchen nahe kommen.

Andere Gründe gegen die Selbstständigkeit von *Dumas* Doppelt-Chlorschwefel als chemische Verbindung

*) Die vorstehende Notiz enthält allerdings meist bekannte Thatsachen, denen sich noch eine grosse Reihe ähnlicher ohne Mühe hätte anschliessen lassen, wenn Vollständigkeit, und nicht vielmehr blos beiläufige Erinnerung an eine Klasse noch eben so dunkeler als merkwürdiger Erscheinungen, Zweck dieser Notiz gewesen wäre. Uns bestimmte zu ihrer Mittheilung zunächst der durch Wasseraufnahme oder Wasserverlust bedingte, beim ersten Blick so ungemein auffallende Farbenwechsel, welcher unlängst bei einigen Meconin- und Narceïnlösungen (vgl. S. 306 u. 312 des vorigen Bandes unserer Zeitschrift) beobachtet worden, um darauf aufmerksam zu machen, dass diese Erscheinungen nichts weniger als einzeln stehende sind. *D. H.*

**) *Poggendorff's* Ann. XXVII. S. 107, u. ff.

Digitized by Google

sind nach *Rose* folgende: 1. Derselbe bildet, wie *Dumas* selbst angiebt, mit trockenem Ammoniakgas behandelt, Salmiak, und entwickelt daher Stickgas, während der reine Chlorschwefel sich ohne Zersetzung mit dem Ammoniak verbindet, und sich überhaupt, nach *Rose's* Erfahrungen, bei der Verbindung flüchtiger Chlormetalle mit Ammoniak nur in dem Falle Stickgas entwickelt, wenn freies Chlor in der Verbindung enthalten ist. 2. Bei der Behandlung von *Dumas* Chlorschwefel mit Wasser, scheidet sich augenblicklich eine bedeutende Menge Schwefel ab, während ein anderer Theil Schwefel sich dann ferner so langsam und allmälig unter Entwickelung von schwefeliger Säure absetzt, wie bei der Zersetzung einer Auflösung eines unterschwefeligsauren Salzes durch eine starke Säure; wäre aber *Dumas* Chlorschwefel eine selbstständige Verbindung, welche hinsichtlich der Zusammensetzung der unterschwefeligen Säure entspräche, so müsste bei Zersetzung derselben durch Wasser nur unterschwefelige Säure sich bilden, welche sich nur langsam und allmälig in Schwefel und schwefelige Säure verwandelt. 3. Der gleiche Aggregationszustand, welchen, im Falle der in Rede stehende Chlorschwefel eine bestimmte Verbindung wäre, beide Chlorstufen des Schwefels besitzen würden, während andere Chlorstufen eines Stoffes gewöhnlich verschiedene Aggregatzustände besitzen, oder auf andere auffallende Art sich von einander unterscheiden. *Rose* setzte den mit Chlor gesättigten Chlorschwefel einer Temperatur von ungefähr — 30° aus, ohne eine Veränderung im Aggregatzustande desselben bemerken zu können.

Auf den Beweis, welchen *Dumas* aus der Indifferenz seines Chlorschwefels gegen Indiglösung für die Abwesenheit freien Chlors in dieser Verbindung folgert, entgegnet *Rose*, dass beim Vermischen einer Auflösung des Chlors in Chlorschwefel das freie Chlor sogleich dazu verwandt werde, einen Theil der gebildeten unterschwefeligen Säure, ehe dieselbe sich zersetzen kann, in Schwefelsäure zu verwandeln, deren Gegenwart in der

Digitized by Google

wässerigen Lösung durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden kann. Später erfolgt indess eine wirkliche Entfärbung der Indiglösung, wahrscheinlich durch die lange fortdauernde Entwickelung der schwefeligen Säure. *D.*

---

4. *Uebermangansaures Kali.*

Die leichteste Art übermangansaures Kali zu bereiten ist nach *Wöhler**) folgende: Man bringt über der Spirituslampe chlorsaures Kali zum Schmelzen, und legt alsdann einige Stücke Kalihydrat hinein. Dasselbe lösst sich darin zu einen klaren Liquidum auf. In dieses schmelzende Gemisch schüttet man nun fein zerriebenen Braunstein. Er wird augenblicklich mit einer prächtig grünen Farbe aufgelöst. Nachdem man einen Ueberschuss von Braunstein zugesetzt hat, um wo möglich alles Kali mit Mangansäure zu sättigen, erhitzt man die Masse zuletzt so stark, dass alles überschüssige chlorsaure Kali zersetzt werden kann. Die Masse besteht nun aus einem Gemenge von mangansaurem Kali, Chlorkalium und überschüssigem Braunstein. Man kocht sie mit Wasser aus. Hierbei wird die Mangansäure in Uebermangansäure verwandelt, und man erhält eine prachtvolle rothe Auflösung von übermangansaurem Kali, die man noch heiss von dem Bodensatze klar abgiesst. Beim Erkalten oder fernerem Abdampfen krystallisirt das übermangansaure Kali in scharfen Krystallen von der Form des überchlorsauren Kali's, heraus. Zuletzt krystallisirt in der rothen Auflösung farbloses Chlorkalium. Hatte man nicht durch hinreichendes Erhitzen alles chlorsaure Kali zersetzt, so erhält man schön rothgefärbte Krystalle von diesem Salze mit aufgewachsenen Krystallen von übermangansaurem Kali. *D.*

Digitized by Google

Zur organischen und medicinischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniſs der trockenen Destillation organischer Körper,*

vom

Dr. *Reichenbach.*

Eilfte Fortsetzung.

*Einige Beispiele schätzbarer Heilwirkungen des Kreosots.**)

Ueber die Heilwirkungen des Kreosots habe ich, da ich Eisenhüttenmann und nicht Arzt bin, es nur schüchtern gewagt, bei der Wiener Naturforscher-Versammlung einiges Nähere vorzutragen; und da auch dieses bei den Chemikern wenig Anklang fand, bei Aerzten zum Theile Zweifeln begegnete: so habe ich in meiner Abhandlung über das Kreosot der Krankheitsfälle keine Erwähnung gethan die eigends damit hier behandelt wurden, sondern mich nur auf allgemeine Bemerkungen darüber beschränkt. Indessen habe ich mich dadurch doch nicht entmuthigen lassen, die Heilkräfte dieser neuen Substanz weiter zu verfolgen, und obwohl meine Mittel hierzu beschränkt waren, so bin ich doch durch fortdauernde Prüfungen des Gegenstandes zu Erfolgen gelangt, die mir interessant genug scheinen, um vielleicht in einem weitern Kreis einige Theilnahme nicht zu verfehlen. Allerdings hört man heutzutage so viel und so oft von neuen Wunderarzneien, die sich nachher in eine Nichtigkeit auflösen, daſs man die Nachricht von jedem neuen Mittel nur mit Miſstrauen aufnehmen und es daher Niemand verargen kann, wenn man im Anfang auf Abneigungen stösst. Was aber das Kreosot betrifft, so scheint dieses wirk-

*) Diese Abschweifung auf ein dem Jahrbuche fremdes Gebiet wird der geneigte Leser zu entschuldigen wissen. D. H.

Digitized by Google

lich im Stande zu seyn, alle Abneigungen durch eigene Kraft zu besiegen.

Die Beschränkung meiner Lage besteht hauptsächlich darin, dass ich hier auf mehrere Meilen Entfernung keinen wissenschaftlich entwickelten Arzt zur Seite habe, der mir an die Hand gehen, den Versuchen eine rationelle Leitung geben, den Erscheinungen kritisch folgen und die Beobachtungen wissenschaftlich ordnen könnte. Indessen bin ich mit Hülfe eines Landchirurgen und eines vormaligen Apothekers doch so weit gelangt, dass eine Reihe ausgezeichneter Heilungen zu Stande gebracht wurden, die in dem schlichten Gewande der Erzählung, in welchem ich sie hier vorzutragen wage, dem Arzte vom Fache doch genug besagen werden, um daraus den eigentlichen Werth des Heilmittels erkennen und überschauen zu können.

Da mir das Kreosot, während ich mich mit den Arbeiten bei seiner Entdeckung beschäftigte, die Haut der Finger abschuppte, so konnte mir seine starke Einwirkung auf die organische Substanz nicht entgehen, und der Gedanke lag nahe, dass es das mumificirende Princip seyn könne, welches den Holzessig so sehr auszeichnet. Einige Versuche, die ich nun damit anstellte, bewährten meine Vermuthung auf das Vollständigste. Von der fäulnisswidrigen Kraft, die es am getödteten Fleische darthat, war nun nur Ein Schritt zu der Vermuthung, dass es möglicher Weise beim lebenden Körper, wo man oft genug mit Fäulniss in Kampf geräth, auch hülfreichen Beistand als Arzneimittel leisten könne. Versuche konnten ohne viel Gefahr unternommen werden, da äusserliche Fälle ausgewählt werden konnten und das Kreosot durch seine schwache Auflöslichkeit im Wasser eine sehr behutsame Anwendung für den Anfang erleichterte. Der Anfang wurde mit schwachen Brandwunden, Wundseyn bei Kindern und wundgelegenen Kranken gemacht. Der günstige Erfolg leitete auf Krätzen, chronische Hautausschläge, Grinde; dann ging man auf fressende Geschwüre über, und wagte sich an Beinfrass und alle gerade vor-

Digitized by Google

räthigen Arten von Krebsen. Da alles dieses weit über Erwartung glücklich geheilt wurde, nirgends eine Cur fehlschlug, und niemals eine nachtheilige Nebenwirkung sich kund that: so gewann man immer mehr Muth und prüfte nun das Kreosot auf seine Wirkung in analogen Krankheitsformen, zunächst in der Syphilis. Sie wich ihm so bereitwillig als die anderen eiternden Geschwüre, und reizte nun das Interesse in hohem Grad in Beziehung auf die Lungensucht, diese furchtbare Geifsel selbst der kraftvollsten Jugend. Alles was in dieser Beziehung geschehen, hat die Kraft des Kreosots glänzend bewährt.

So viel in Kurzem über das Geschichtliche der Sache. Eine *Aqua Binelli* *) war mir nicht bekannt, und meine Versuche waren von dieser unabhängig, auch, wie man sieht, auf Blutstillungen, die jener eigen sind, nicht gerichtet. Ob sie dem Kreosot auch zukommen, habe ich noch nicht prüfen lassen; die Aerzte werden diefs bald ausgemittelt haben. Ich habe bis jetzt meine Aufmerksamkeit blos auf eiternde Fäulnissfälle und bestimmte, stehende Krankheiten gerichtet, und die vielbewährte Erfahrung herausgefunden, dafs in allen Eiterungen das Kreosot eine specifische und ganz energische Heilkraft, ohne alle schädliche Nebenwirkungen besitzt, eine Eigenschaft, die es selbst bei Verwundungen nicht verläugnet. Viele Mühe die ich mir gab, die Heilkraft in Fällen von Magenkrebs und von Mutterkrebs zu versuchen, zu deren Besiegung es die gegründetsten Hoffnungen gibt, habe ich zu meinem Bedauern fruchtlos gesehen, da ich in meiner Umgegend keinen solchen Kranken auffinden konnte.

Ich habe jetzt den höchsten Medicinalbehörden in Wien Bericht von diesen Erfahrungen eingereicht, welche sie der Aufmerksamkeit gewürdigt und die Prüfung und weitere Verfolgung derselben in den vortrefflichen dortigen Krankenanstalten unter der Leituug ausgezeichneter Aerzte angeordnet haben. Die Sache ist also nun

*) Einige Bemerkungen über dieses Wasser siehe am Schlusse des Heftes. d. H.

Digitized by Google

geschickteren und reiferen Händen überliefert, und das Publicum hat ohne Zweifel von dorther bald ein competenteres Urtheil zu hoffen, als meine geringen Kräfte über einen so gewichtigen Gegenstand zu bestimmen vermögen.

Möge nun der Leser meine Bitte gewähren, bei der hier folgenden Mittheilung der von mir gesammelten Thatsachen nur den Werth der Materie zu beachten, die Mängel der Form aber mir nachzusehen.

In den Umgegenden von Blansko mit Kreosot behandelte Krankheitsfälle.

Ein Mädchen in Blansko verbrannte sich den Arm mit einem heissen Biegeleisen; der Brandfleck war 5″ lang, 2″ breit. Erst wurde er mit Bleizuckerlösung behandelt, und ging in Eiterung über. Nun wurde er mit einer schwachen *Auflösung von Kreosot in Wasser* mittelst Leinwand täglich 4 mal betupft. Im Anfang erzeugte diese ein beissendes Gefühl; die Eiterung liefs bald nach, in 3 Tagen verlor sich die Entzündung und in 8 Tagen war die Heilung bewirkt.

Ein anderes Mädchen in Ernstthal, 25 Jahre alt, verbrannte sich mit siedendem Wasser und wurde ebenfalls mit Kreosotwasser in 3 Tagen geheilt.

Ein Fuhrmann in Ober-Lhota hatte sich das Knie mit siedendem Wasser verbrannt und wurde eben so schnell mit Kreosotwasser geheilt. *)

Eine Bauerntochter in Blansko, 17 Jahre alt, hatte eine Art Krätze auf den Händen. Sie wurde mit Kreosotwasser 8 Tage lang gewaschen; die Krätze schuppte sich ab und verschwand.

Ein Kind in Blansko war auf dem ganzen Leibe mit einem langwierigen Ausschlag überzogen; es wurde mit Kreosotwasser gewaschen und genas.

Ein Wirthshausdiener in Blansko, 30 Jahre alt, war stark krätzig an den Händen, den Vorderarmen und den

---

*) Kreosotwasser besteht aus ungefähr 2 Th. Wasser in 100 Th. warmen Wassers durch Umschütteln aufgelöst.

Digitized by Google

Füssen, schon seit längerer Zeit. Er erhielt ein Laxativ und wurde mit Kreosotwasser gewaschen. Die Besserung ging langsam vor sich; man versuchte nun von *purem Kreosot ohne Wasser*, Gebrauch zu machen, und bestrich die kranken Stellen damit. Zugleich bereitete man eine Salbe von *Kreosot und Schweinefett*. Man strich sie über die Krätze; diese schuppte sich bald ab und war in 8 Tagen geheilt.

Ein Mädchen in Habrowka, 32 Jahre alt, litt seit 9 Jahren an einem schuppenartigen Flechtenausschlag an Händen und Armen. In dieser Zeit hatte er einmal während der Dauer einer Schwangerschaft Pause gemacht, war aber nachher wieder zurückgekehrt. Erst bekam sie Kreosotwasser, dann wurde sie mit purem Kreosot täglich bestrichen; es erfolgte eine allgemeine Reizung der ganzen Fläche, worauf dann die Genesung mit Abschuppung sich einstellte. Die Person ging nun in Dienst, dem sie mit guter Gesundheit seit 9 Monaten obliegt.

Der Richter in Blansko war mit seinem ganzen Hause von einer *scabies syphilitica* schon seit längerer Zeit geplagt. Die Aerzte hatten Mercurialmittel steigend, endlich bis zur Salivation, angewandt, *decocta Sassaparillae*, *Chinae nodosae*, *unguentum ad scabiem* u. dgl., alles fruchtlos, gegeben. Nun wurden die Patienten 14 Tage hindurch mit Kreosotwasser gewaschen jedoch nur mit halbem Erfolge. Man strich also Kreosot selbst auf. Nach 8 Tagen konnten die Leute ihre Geschäfte wieder verrichten und nach 3 Wochen waren sie geheilt.

Eine Frau in Kiritein, 44 Jahre alt, hatte eine schmerzhafte nässende Gesichtsflechte bis zur Beschädigung des Sehvermögens seit 2 Jahren. Man hatte die gewöhnlichen Mittel erschöpft, auch Graphit ohne Erfolg angewandt. Sie wurde mit Kreosotwasser einigemal gewaschen; es erfolgte Geschwulst, die sich bald legte, abtrocknete und abblätterte. Nach 20 Tagen war die Heilung vollständig und das Sehvermögen wieder hergestellt.

Viele Kinder, bei denen das Wundseyn mit Lykopodium sich nicht stillen lassen wollte, bedurften nur we-

Digitized by Google

niger Waschungen mit Kreosotwasser und das Uebel wich auf der Stelle.

Ein Maurer in Daubrawiz hatte sich bei einem Beinbruche so wund gelegen, dass von der Hüffte bis zum Knie die ganze Oberfläche faulte und der Brand schon tief das Fleisch ergriffen hatte. Man machte Kreosotumschläge und heilte die wunde Stelle damit wieder, ungeachtet Patient seines Beinbruches halber sein Lager nicht verlassen konnte und an dessen Folgen auch nachher starb.

Ein Knabe eines Zimmermanns in Daubrawiz, 8 Jahre alt, hatte am Nagel der grossen Zehe ein cariöses Geschwür, das schon lange gedauert und bereits den Knochen aufgelockert hatte. Er erhielt Umschläge mit Kreosotwasser, täglich mehrere Male erneuert, und war in 5 Wochen geheilt.

Ein Mädchen in Daubrawiz, 7 Jahre alt, und ein Knabe ebendaselbst, 5 Jahre alt, waren beide an ähnlichen cariösen Fussgeschwüren krank und wurden auf dieselbe Weise hergestellt.

Ein Hammerschmidtsknabe in Blansko, 8 Jahre alt, hatte seit einem Jahre ein Nagelgeschwür an der Hand und war vergeblich mit bekannten Mitteln behandelt worden. Er erhielt Umschläge von Kreosotwasser; die Eiterung liess nach und die Heilung war in 4 Wochen vollständig beendet.

Ein Weib in Ober-Klepaczow, 30 Jahre alt, hatte anhaltend Schmerzen in einem hohlen Zahne. Mit Kreosot angefeuchtete Baumwolle in die Höhlung gesteckt endigte den Schmerz augenblicklich.

Derselbe Fall wurde sehr oft mit gleichem Erfolge wiederholt und die Zahnschmerzen in so unzählig vielen Fällen plötzlich dadurch gestillt, dass dessen Wirkung in dieser Hinsicht nicht genug empfohlen werden kann. Meist half schon ein bloses Mundausspülen mit Kreosotwasser, sicherer aber das Einbringen eines Tropfens von reinem Kreosot in den zuvor ausgereinigten hohlen Zahn. Leute, die Jahre lang mit Zahnschmerzen sich gequält hatten, wurden in dieser Weise plötzlich und dauernd davon befreit.

Digitized by Google

Hoffnung ist vorhanden, dafs auch die Caries der Zähne durch das Kreosot geheilt werden wird; doch sind die bis jetzt gelungenen Versuche erst ungefähr ein halbes Jahr alt, und bevor sie durch einen längern Zeitraum bewährt sind, will ich mir noch kein Urtheil erlauben.

Zwei Kinder in Iedovniz litten an fliessenden ansteckenden Mundwinkeln. Die Anwendung von Kreosotwasser beseitigte das Uebel schnell.

Ein Arbeiter in der Palawa, 40 Jahre alt, hatte einen offenen fauligen Wurm am Finger, wobei schon in den Nagel Einschnitte gemacht worden waren. Er erhielt Umschläge *von Kreosotwasser nebst untermengtem Kreosot* täglich 5 bis 6 mal erneut, und genas in 3 Wochen.

Ein Instrumentenmachergeselle in Blansko, 27 Jahre alt, hatte ebenfalls ein eiterndes Panaritium am Finger, wobei der Nagel weggenommen werden musste. Mit Kreosotumschlägen behandelt, verschwand die Geschwulst, das Geschwür trocknete und der Finger gesundete.

Zwei Pferde in Iedovniz hatten breite Erosionen um die Kronen des Hufes. Sie erhielten Umschläge von Kreosotwasser und wurden in wenigen Tagen geheilt.

Ein Mädchen in Laschan, 16 Jahre alt, litt an einer Zahnfistel. Es wurde Kreosot in die Oeffnung eingebracht und das Uebel dadurch geheilt.

Ein Eisengiesser in Rudiz, 36 Jahre alt, hatte scrophulose Geschwüre am Halse und beständigen Ohrenflufs. Er erhielt innerlich Goldschwefel nebst Aloë und Rhabarber. Auf die Geschwüre wurde Kreosotsalbe gelegt und das Ohr mit Kreosotwasser eingespritzt. Die Wunden heilten in 3 Wochen und der Ohrenfluss vertrocknete.

Ein Bauer in Ober-Lhota hatte seit 3 Jahren ein scrophuloses Geschwür im Gesichte, wobei die Halsdrüsen wie Hühnereier gross aufgetrieben, die Wange 3 Zoll breit verschworen und die halbe Nase weggefressen war. Er hatte sich selbst zuvor mit Mercurialmitteln, Cicuta und anderm Allerlei bepfuscht. Man wusch ihn mit Kreosotwasser, legte ihm Umschläge da-

Digitized by Google

von auf und bestrich die Wundränder mit purem Kreosot. Die Blutung hörte unverzüglich auf; die Eiterung vertrocknete, die Drüsen zogen sich auf ihren normalen Zustand zurück und die Reconvalescenz ging bis zur Vollendung ihren Gang fort.

Ein Tischlergeselle in Raiz hatte seit 9 Iahren ein veraltes Geschwüre, womit der ganze Unterschenkel überzogen und wobei der Fuss wassersüchtig angelaufen war. Er wurde mit Kreosotwasser 6 Wochen hindurch gewaschen, innerhalb derer er vollständig gesundete.

Der Schenkwirth in Ober-Lhota, 40 Jahre alt, erhielt zwei von selbst sich bildende Löcher in den Fersen bis auf den Knochen, die beständig forteiterten. Man netzte Charpie mit Kreosotwasser und legte es in die Wunden unter viermalig täglicher Erneuerung. Das Leiden war in 14 Tagen geheilt.

Ein Mädchen in Babiz, 21 Jahre alt, hatte eine beständig fliessende *Caries* unter den Schienbeinknorren, vergesellschaftet mit einer starken weissen Kniegeschwulst. Das Uebel war 2 Jahre alt, Patient ganz krumm geworden und verkrüppelt, und schon von vielen Aerzten behandelt. Erst wurde Charpie mit Kreosotwasser, dann Charpie mit purem Kreosot in die Tiefe der Wunde gebracht. Die Geschwulst liess nach, legte sich, die kranken Stellen blätterten ab, das Mädchen genas, blühete auf und heurathete.

Man machte nun Versuche mit innerlicher Darreichung des Kreosots. Ein Gesunder, der Arzt selbst, verschlukte mit Gummi erst einen, dann vier Tropfen reines Kreosot ohne Nachtheil.

Ein Bauer in Unter-Lhota, 50 Jahre alt, war seit Jahr und Tag lungensüchtig, hatte grüngelben Auswurf, sehr kurzen Athem, konnte auf einer Seite nicht liegen war schon sehr schwach, vermochte wenig mehr zu gehen und hatte beständig Fieber. Von den Aerzten war er aufgegeben. Diesem Todescandidaten gab man Gummi und Zucker mit Kreosot bis täglich zu 6 Tropfen in Pillen ein. Nach 8 Tagen konnte er wieder

Digitized by Google

auf beiden Seiten liegen, der Athem besserte sich, das Fieber verschwand und in 3 Wochen war der Mann wieder so gesund, dass er in den Wald ging und seit mehreren Monaten Holz macht.

Ein Weib und ein Knabe, ebenfalls lungensüchtig jedoch schwächer, genasen schnell bei gleicher Behandlung.

Ein Hüttenarbeiter in Blansko, den man für behaftet mit der knotigen Lungensucht hält, kränkelt seit einer Reihe von Jahren; meist im Frühjahr und Herbst erleidet er Anfälle von Husten, Fieber, kann auf einer Seite nicht liegen, bekömmt zeitweilig grüngelben Eiterauswurf mit Blut. Man hatte ihn früher gewöhnlich mit Goldschwefel behandelt, der aber jetzt nicht mehr anschlagen wollte. Nachdem er 6 Tage lang an Blutauswurf gelitten, gab man ihm endlich Kreosot mit Zucker ohne Gummi, täglich 4 bis 5 Tropfen, 4 Tage lang hinfort. Innerhalb 24 Stunden war der Blutauswurf gestillt, der Seitenschmerz hörte auf, der Athem erleichterte sich, das Fieber verschwand, und die Genesung erfolgte.

Ein Schneider in Lazanek, seit 3 Monaten krank, mit periodischem Blutauswurf und Fieber behaftet, konnte auf einer Seite nicht liegen, litt Schmerzen in der Brust, warf grüngelben Eiter aus und wurde als an knotiger Lungensucht leidend betrachtet. Man gab ihm 4 Tage hindurch täglich 4 Tropfen Kreosot mit Zucker. Der Blutauswurf hörte sogleich nach dem ersten Einnehmen auf und der Mensch gesundete successiv, ohne weitere Anwendung anderer Hülfsmittel.

Ein Fleischhackergeselle in Mollenburg, 22 Jahre alt, hatte nässende syphilitische Feigwarzen am After seit 5 Monaten und war seit längerer Zeit mit Quecksilber u. s. w. ohne Erfolg behandelt worden. Man gab ihm täglich 10 bis 12 mal Kreosotwasserumschläge. Die Warzen verwelkten, trockneten, fielen von selbst ab und hinterliessen keine Spur.

Ein Mädchen in Ober-Klepaczow war vor 1½ Jah-

Digitized by Google

ren in der Weinlese syphilitisch angesteckt worden. Erst hatte sie Schanker und Feigwarzen ohne Arzt heimlich mit blauem Vitriol u. a. m. behandelt. Nun steigerte sich die Krankheit. Sie bekam Geschwüre über den ganzen Leib, *maculae veneris*, mit Secretion fressender Feuchtigkeit; grosse Geschwüre hatten sich auf den Unterschenkeln, auf dem Rücken und bis zu den Ohren hinauf verbreitet. Im Halse war sie so angegriffen, dass sie fast keine Stimme mehr hatte. Mercurialmittel hatte sie nie bekommen. Man gab ihr auch jetzt keine, sondern wusch sie blos mit Kreosotwasser und legte auf die stärkeren Geschwüre Kreosotwasserumschläge. Unverzüglich verdickten sich die Ausflüsse, hörten auf, die Geschwüre trockneten, die Schorfen stiessen sich ab, das Mädchen ward gesund und ihre Stimme kehrte in voller Stärke zurück. Während der Heilung klagte sie über fast unerträgliches Jucken in der ganzen Haut.

Eine Dienstmagd zu Ollomauczan war schon vor 3 Jahren syphilitisch angesteckt worden und hatte sich ebenfalls lange mit blauem Vitriol u. dgl. in Geheim zu helfen gesucht. Der Hals war mit Schankergeschwüren besetzt, am rechten und linken Schienbeine zeigten sich ausgebreitete speckige Geschwüre und Knochengeschwülste. Man wusch sie mit Kreosotwasser und liess sie den Hals damit gurgeln. Sie heilte mit schnellen Schritten wie die vorhergehende vollständig.

Alle Wunden, durch Verletzungen mit Messern, durch Stiche, oder durch ätzende Alkalien hervorgebracht, eiterten nicht, wenn man sie mit Kreosot bestrich, sondern verheilten trocken.

Die Bereitungsart des Kreosots habe ich in dem, aus dem N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. Bd. VI. u. Bd. VII. besonders abgedruckten Schriftchen, (*Das Kreosot* u. s. w. Halle, bei *Ed. Anton* 1833) genau angegeben und dadurch Jedermann in den Stand gesetzt, es sich selbst zu bereiten; indess will ich hier noch die Wiederholung der Warnung hinzufügen, dass Niemand sich dazu

Digitized by Google

des gemeinen Theeres von der gewöhnlichen Theerschwelerei, der eine ganz andere chemische Zusammensetzung hat, bedienen möge, sondern dass dazu vordersamst der Theer von der reinen trockenen Destillation, oder Ofenverkohlung, erforderlich, solange wir eine Analyse des geschwelten Theeres noch nicht besitzen. Ich habe mich bis jetzt dazu nur des Buchenholzes bedient. Sollten indess einzelne Aerzte, welche diesen Gegenstand ihrer Aufmerksamkeit und Prüfung werth halten möchten, in Verlegenheit um reines Kreosot sich befinden, so würde ich mit Vergnügen bereit seyn, ihnen, wenn sie sich an mich wenden wollen, von hier aus dazu behülflich zu werden und bei den Altgräflich Salm'schen Verkohlungsanstalten, die unter meiner Leitung stehen, für die Bereitung des neuen Stoffes sorgen zu lassen.

Blansko in Mähren, den 12. Mai 1833.

---

2. *Beiträge zur Zoochemie,*

vom

Dr. *H. Wackenroder.*

(Fortsetzung von S. 7 — 16.)

VII.

Diabetischer Harn eines Hydropischen.

Ein Mann von mittleren Jahren, welcher schon seit längerer Zeit an allgemeiner Anasarka, besonders an Bauchwassersucht gelitten hatte, suchte in dem hiesigen Krankenhause Hülfe gegen seine Leiden. Ungeachtet der Patient, von vielem Durste getrieben, viel Flüssigkeit genoss, so liess er doch verhältnissmässig nur wenig Harn, was aus dem hydropischen Zustande des Kranken erklärlich wurde. Indessen bot der Harn in Farbe, Geruch und anderen leicht auffallenden Eigenschaften Abweichungen von dem normalen Harne dar, und man vermuthete, was denn die chemische Unter-

Digitized by Google

suchung auch bestätigte, dafs derselbe, ungeachtet der nicht bedeutenden Ausleerungen, ein diabetischer, zuckerhaltiger, seyn möchte. Der Kranke erhielt gegen diese aus *Hydrops* und *Diabetes mellitus* complicirte Krankheit *Tinctura Cantharidum* in steigenden Dosen, wo denn auch die Wassersucht nach und nach verschwand und damit ein leidlicher Gesundheitszustand des Patienten zurückkehrte.

Bei den oft wiederholten Untersuchungen des Harnes wurde hauptsächlich nur auf die Hauptbestandtheile desselben Rücksicht genommen, um zunächst daraus eine Hinweisung auf das Heilverfahren und dessen etwa erforderliche Abänderung zu erlangen. Indess ist doch auch einmal die Untersuchung des Harnes so weit durchgeführt worden, dass daraus erhellt, in welchem Zusammenhange die fehlerhafte Secretion des Harnes mit dem Hydrops stehen kann.

Dieser Harn war von etwas schleimiger Beschaffenheit, obgleich vollkommen hell und klar, von weingelber Farbe, einem eigenthümlichen, nicht gewöhnlichen Harngeruch und etwas süsslichen, widerlichen Geschmacke. Beim Stehen trübte sich derselbe, und nach ein Paar Tagen sonderte sich ein schleimiger Bodensatz von Eiweissstoff ab, welcher sich nach der Filtration des Harnes nach einiger Zeit wieder erneuerte. Ungeachtet dieser freiwilligen Zersetzung entwickelte doch der Harn keinen stinkenden Geruch, auch behielt derselbe bis zur gänzlichen Fäulniss seine neutrale Reaction bei.

Von den häufig wiederholten Reagentienversuchen will ich nur anführen, dass die ätzenden und kohlensauren Alkalien, Baryt-, Kalk-, Silberoxyd-, Bleioxyd-, Quecksilberoxyd- und andere Metalloxyd-Auflösungen starke Niederschläge in dem Harne hervorbrachten. Oxalsaures Kali zeigte einen ziemlichen Gehalt von Kalk und, nach Absonderung des oxalsauren Kalkes, phosphorsaures Natron mit Ammoniak Talkerde in dem Harn an. Der Eiweissstoff schied sich

Digitized by Google

beim Kochen des Harnes zum Theil in Flocken, nebst ein wenig phosphorsaurem Kalk, ab. Derselbe wurde auch durch ätzendes Quecksilbersublimat und saures salpetersaures Quecksilberoxyd reichlich gefällt, aber nur sparsam von Galläpfelauszug, Salpetersäure und Salzsäure. Endlich verrieth die geistige Gährung des mit Ferment versetzten Harns einen nicht unbedeutenden Gehalt von Zucker in demselben.

Der bis zur Syrupsdicke eingedampfte, vorher filtrirte, Harn hinterliess einen bräunlichen, nach dem Erkalten harten und trocknen, Rückstand, welcher 11,38 Procent des Harnes betrug. Dieser Rückstand wurde, nachdem derselbe mit einigen Tropfen Wasser wieder erweicht worden, mit Alkohol wiederholt ausgezogen, wobei denn 7,33 Procent in diesem Menstruo unauflöslicher Theile hinterblieben.

Die weingeistige Auflösung, worin 4 Procent der festen Bestandtheile aufgelöst waren, reagirte völlig neutral. Nach Verflüchtigung des Weingeistes hinterblieb ein bräunlicher, trockner Rückstand, aus welchem, beim Anziehen von Wasser aus der Atmosphäre, allmälig, jedoch schwierig, Harnzucker krystallisirte. Beim Erhitzen im Platinlöffel schäumte derselbe stark auf, entwickelte den Geruch nach angebranntem Zucker, aber nur einen schwachen Geruch nach verbrennendem Harnstoff. Es entwickelten sich dabei Dämpfe von Salmiak. Die hinterbleibende Kohle äscherte sich schwer ein und enthielt schwefelsaures und phosphorsaures Natron. Da das Salzgemisch neutral reagirte und dennoch die Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure darin enthalten war: so musste bei dem Glühen phosphorsaures Ammoniak zersetzt worden seyn. Das geistige Harnextract gab mit Salpetersäure in der Kälte keinen krystallisirten salpetersauren Harnstoff; dagegen wurde beim Erhitzen der Flüssigkeit Oxalsäure gebildet, und endlich wurde durch Gährung mit Ferment Weingeist daraus erzeugt und Kohlensäure entwickelt.

Der vom Alkohol nicht aufgelöste Antheil des

Digitized by Google

Harnsyrups wurde von Wasser mit Hinterlassung eines geringen schwärzlichen Rückstands aufgenommen, welcher sich wie veränderter Eiweissstoff, nebst Spuren von Harnsäure, verhielt. Die wässerige Auflösung reagirte nun sauer, wahrscheinlich wegen Zersetzung von Ammoniaksalzen. Der darin enthaltene Eiweissstoff wurde zwar durch Galläpfelauszug angezeigt, aber nicht mehr durch Quecksilberoxydsalze. Uebrigens wurde die Gegenwart von Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ammoniak und Kalk darin leicht erkannt; Harnsäure wurde aber auch hier nicht aufgefunden. Beim Erhitzen des Rückstandes von der wieder verdampften Auflösung verbreitete sich der Geruch nach verbrennendem Eiweiss und die schwammige Kohle liess sich schwierig vollkommen einäschern. Die Asche löste sich mit Hinterlassung von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde im Wasser auf. Die wässerige Auflösung reagirte alkalisch, aber nicht von kohlensauren Alkalien, weil Kalkwasser und Kalksalze Niederschläge gaben, die ohne Aufbrausen in Säuren sich auflösten, wesshalb denn auch hier keine milchsauren Salze als Ursache der Bildung der kohlensauren angenommen werden können. Die alkalische Reaction rührte vielmehr von pyrophosphorsaurem Natron und Kali her. Ausserdem befand sich schwefelsaures Natron und Chlornatrium nebst Spuren von phosphorsaurem Kalke darin.

Dieser Untersuchung zufolge ergaben sich als Bestandtheile von 100 Theilen dieses krankhaften Harnes:

1. In Alkohol auflösliche Substanzen:

Harnzucker, wenig Harnstoff, sehr wenig phosphorsaures Natron, sehr wenig schwefelsaures Natron, Salzsaures Ammoniak.	}	— 4,00

Digitized by Google

2. In Wasser auflösliche Substanzen:

Viel Eiweissstoff nebst etwas zersetztem Eiweissstoff und Spuren von Harnsäure, Phosphorsaures Natron, Phosphorsaures Kali, Phosphorsaures Ammoniak, Phosphorsaurer Kalk, Phosphorsaure Talkerde, Schwefelsaures Natron, Chlornatrium.	— 7,33
3. Wasser	88,67

Dieser Harn war daher für wirklichen diabetischen Harn zu halten, der theils durch den grossen Gehalt an festen Stoffen, theils durch die reichliche Menge von Eiweissstoff ausgezeichnet war. Von den ersteren fehlte, im Vergleiche mit dem normalen Harne, die Milchsäure, wenigstens die freie Milchsäure, ganz und gar, und die Harnsäure fast ganz. Man möchte es wahrscheinlich finden, dass beide durch den Eiweissstoff und Zucker ersetzt worden seyen. Wenigstens ist der Zusammenhang zwischen der Erzeugung der hydropischen Flüssigkeit und des, an Eiweissstoff, oder einem demselben sehr ähnlichen Stoffe, reichen Harns offenbar, mag man nun die Nieren ansehen als Organe, welche schon gebildete Stoffe aus dem Blut ausführen, oder dieselben erst erzeugen und wirklich secerniren. Die Gegenwart des Zuckers in diesem Fall ist aber ebenfalls interessant; denn sie deutet darauf hin, dass der Eiweissstoff in dem Harne, bei vollkommen ausgebildetem *Diabetes mellitus*, wo ich denselben jederzeit, wenn auch nur in geringer Menge darin gefunden habe, nicht zufällig, sondern ein nothwendiges gleichzeitiges Product der abnormen Harnbildung sey, wodurch denn auch die Meinung derjenigen Aerzte unterstützt wird, welche die zuckerige Harnruhr für eine Art von Wassersucht der Nieren anzusehen geneigt sind, in deren Folge die Erzeugung des Zuckers eine durch die Nierenthätigkeit modificirte Bildung der gewöhnlichen hydropischen Flüssigkeit ist.

Digitized by Google

Noch muss ich anführen, dass von Anfange Januar bis Ende März dem Kranken fortgesetzt Cantharidentinctur, Absud von rohem Kaffe und Fleischspeisen, verbunden mit der gehörigen Diät, verordnet wurden. Als der Patient dann in guter Gesundheit entlassen worden, schien eine nochmalige Prüfung des Harnes; wünschenswerth. Nach Verlauf einer Wochen war der Harn fast farblos, reagirte sauer und zeigte gegen Reagentien fast ganz das Verhalten des gesunden Harns; indess enthielt derselbe, neben etwas Eiweisstoff, doch wieder eine grosse Menge von Zucker und hinterliess beim Abdampfen 11,25 Pröc. eines weingelben, klaren, zuckerigen Syrups. Also bestätigte sich auch hier die Hartnäckigkeit des Diabetes mellitus, welcher, als eine in der Vegetation tief begründete Krankheit, nur durch lange anhaltenden Gebrauch geeigneter Mittel bezwungen werden kann.

VIII.

Untersuchung einiger Grinde.

Die Producte der Ausschlagskrankheiten sind zwar schon hin und wieder chemischen Untersuchungen unterworfen worden, indess haben die dabei gewonnenen Resultate den Erwartungen nicht entsprochen, weil man von der chemischen Analyse mehr erwartete, als sich davon billigerweise erwarten lässt. Man würde die Meinung von der Nichtigkeit solcher chemischen Untersuchungen gewiss nicht haben aufkommen lassen, hätte man zuvor bedacht, dass die Chemie sich nur auf die Ausmittelung der Mischung der Körper und ihrer chemischen Anziehung gegen andere Stoffe beschränken kann. Eben so wenig, wie die Chemie angeben kann, ob und wie Arsenik, Kohlenoxyd, Mercurius sublimatus corrosivus giftig, oder überhaupt auf den Organismus wirken, eben so wenig kann von ihr verlangt werden, dass sie ausmittele, ob und welche giftige Eigenschaften dem Speichel der tollen Hunde, dem Eiter

Digitized by Google

der Venerischen, dem Schorfe der Blatternkranken u. s. w. zu kommen. Wohl aber vermag sie nach Umständen mehr oder weniger nachzuweisen, ob und welche eigenthümliche, durch ihr besonderes chemisches Verhalten charakterisirte Stoffe bei Krankheiten producirt werden und als Träger der Krankheitsgifte dienen. Dass aber der Physiolog und Patholog auch schon aus diesem Resultate der chemischen Analyse manchmal Nutzen für die Diagnose, Aetiologie und Prognose der Krankheit ziehen könne, mag man wohl nicht bezweifeln. Schon die Kenntniss der chemischen Beziehung, in welcher die Auswurfsmaterien zu einander stehen, z. B. Harn und Excretionen der Haut, kann von Interesse seyn; und gerade in dieser Hinsicht sind die vom Herrn Dr. *Martin* mir eingehändigten Grinde und Schorfe analysirt worden, zumal da man, wie es scheint, bisher dieselben noch keiner hinreichend nähern Aufmerksamkeit in Ansehung ihrer Bestandtheile gewürdigt hat.

Zuvörderst erlaube ich mir anzuführen, was *Lassaigne* vor kurzem (*Journal de Chimie médicale.* December 1832; und *Froriep's Not.* 1833. Nro. 782.) bei Untersuchung der Schorfe von einfachen und bösartigen, mit Petechien complicirten, Blattern fand. In beiden Fällen traf er in ziemlich gleichen Verhältnissen dieselben Bestandtheile an, nämlich: Eiweissstoff; geronnenen Eiweisstoff nebst Resten der Epidermis; Fettsubstanz; dem Osmazom analoge thierische Substanz; alkalische Salze und Kalksalze.

Es ist zu bemerken, dass die nachfolgenden Untersuchungen bereits vollendet waren, als uns die Kunde jener Untersuchungen von *Lassaigne* zukam.

1. *Kopfgrind von Tinea favosa.*

Dieser Grind rührte her von einem 20jährigen Mädchen, welches vom 7ten Jahre an, ohne merkliche Störung der übrigen Gesundheit, an *Tinea favosa*, dem bösartigen Kopfgrinde, litt. Wie gewöhnlich verbreitete

Digitized by Google

dieser Grind auf dem Kopfe der Kranken einen starken Geruch nach Katzenurin, nachdem derselbe aber abgelöst und getrocknet worden, war er fast ganz geruchlos, von gelblich weisser Farbe, körnig und unter der Loupe nicht krystallinisch.

Im Platinlöffel, beim Erhitzen, knisterte die Substanz ein wenig, und verbrannte unter mässigem Aufblähen mit heller Flamme, wobei sich ein Geruch nach verbrennendem Fleisch entwickelte. Die langsam und erst in starker Hitze verbrennende Kohle hinterliess sehr wenig eines geschmolzenen Salzes. Dieses löste sich nicht in Wasser auf, und in der Flüssigkeit waren nur Spuren von Chlor aufzufinden, welche auf einen geringen Gehalt von Kochsalz hindeuteten. Salpetersäure löste dagegen das geschmolzene Salz gänzlich auf. Diese Auflösung war völlig frei von Schwefelsäure, enthielt aber nach genauer Prüfung phosphorsauren Kalk nebst phosphorsaurer Talkerde. Mit Salpetersäure gekocht und abgdampft, färbte sich die organische Materie gelb, aber durchaus nicht roth, was einen Gehalt von Harnsäure würde angedeutet haben. Uebrigens besas die Flüssigkeit einen Geruch nach Fett, welcher noch stärker hervortrat, als nach Zusatz von Kali alles aufgelöst und dann Salzsäure, welche gelbe Flocken abschied, hinzugefügt wurde.

Durch Kochen mit Aetzkali löste sich der Grind langsam und mit einiger Trübung auf. Salzsäure schied aus der Auflösung eine weisse, flockige, fettähnliche Materie ab. Als etwas von der Substanz auf einem Papierstreifen erwärmt wurde, hinterliess es jedoch keinen bemerkbaren Fettfleck.

Beim Kochen des Grindes mit Wasser entwickelte sich ein Geruch nach Schweiss, die Flüssigkeit wurde ein wenig unklar, gab mit Einfach - Chlorquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Galläpfelaufguss Trübungen und nachher flockige Niederschläge, während Salpetersäure weniger Trübung veranlasste. Eine Prüfung des Grinds auf Ammoniak, durch Uebergiessen

Digitized by Google

desselben mit Aetzkali gab nur Spuren davon zu erkennen. Demnach kann man als Bestandtheile dieses Grindes verhärteten Eiweissstoff mit etwas Fett, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Talkerde, nebst Spuren von Kochsalz und Ammoniak ansehen.

2. *Impetiginoser Kopfgrind.*

Dieser Grind rührte von einem scrophulösen 7jährigen Knaben her, und wurde einer *Impetigo* zugeschrieben. Derselbe bestand in einem gelblichen, hin und wieder etwas blutigen, durchscheinenden, getrocknetem Eiweiss ähnlichen, blätterigen Schorfe. Beim Erhitzen im Platinlöffel knisterte derselbe, schmolz alsdann und verbrannte mit dem Geruche des versengenden Horns und mit Flamme. Der Aschenrückstand der spongiosen Kohle bestand theils aus phosphorsaurem Natron mit Spuren von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron, theils aus phosphorsaurem Kalk.

Ausser den genannten Salzen bestand dieser Kopfgrind nur in verhärtetem Eiweisse, worauf schon das äussere Ansehen desselben hindeutete. Und gleichwie das Aeussere von dem des vorher angeführten Grindes abweicht, so zeigten sich auch in den Bestandtheilen beider keine unwichtigen Unterschiede.

3. *Mundschorf von einem Kinde.*

Ein 2½jähriges Kind litt an einem scrophulosen Ausschlag am Munde, und die Grinde, welche sich bildeten, hatten mit dem vorhergehenden im Aeussern die grösste Aehnlichkeit. Es wurde daher gewünscht, auch mit diesem Schorf einige Prüfungen vergleichungsweise anzustellen. Es ergab sich dann auch als Resultat dieser Untersuchung, dass dieser Schorf nur verhärteter Eiweisstoff war, welcher aber weder Kochsalz, noch schwefelsaures Natron, sondern nur phosphorsaures Natron und phosphorsauren Kalk enthielt.

Digitized by Google

IX.

Käsestoffartige Substanz aus dem Uterus einer Kuh.

Beim Schlachten einer Kuh, welche ausser der Regel Milch zu geben aufgehört hatte, übrigens aber gesund war, fand man den *Uterus* stark aufgetrieben und von einer krümmlichen, dem geronnenen Käsestoffe der Milch ähnlichen, gelblich weissen Masse angefüllt. Diese Masse, an und in welcher keine Spur einer Organisation zu entdecken möglich war, wurde mir von meinem verehrten Collegen, dem Herrn Professor Dr. *Huschke* zur chemischen Untersuchung mitgetheilt, da eine nähere Kenntniss der chemischen Natur dieser Substanz einige brauchbare Resultate für die Physiologie des thierischen Körpers versprach.

Die chemische Untersuchung dieses Products einer abnormen Thätigkeit des *Uterus* zeigte, dass derselbe eine dem verhärtetem Eiweissstoff, oder wohl besser dem Käsestoff am meisten ähnliche Substanz war. Im Feuer verhielt sich dieselbe wie verhärteter Käsestoff. Kochendes Wasser löste nur wenig davon auf. Die klare, jedoch opalisirende Flüssigkeit wurde nur wenig von Salpetersäure oder Chlorwasser getrübt; hingegen brachten Einfach-Chlorquecksilber und salpetersaures Quecksilberoxydul starke, salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Kupferoxyd weniger starke Niederschläge darin hervor. Von Aetzkali wurde bei Anwendung von Wärme die Substanz reichlich aufgelöst, und aus dieser opalisirenden Auflösung durch Mineralsäuren voluminos wieder niedergeschlagen. Schon aus diesen angeführten Versuchen geht hervor, dass die Substanz nichts anderes, als ein *modificirter Käsestoff* war, welcher in Folge einer Milch-Metastase von dem *Uterus* secernirt worden, was vermöge des Consensus zwischen diesem Organ und den Milchdrüsen sehr wahrscheinlich ist. Wenn der Käsestoff hierbei einige Modificationen erlitt, die ihn dem verhärteten Eiweissstoff ähnlicher machten, so mag uns dieses in unserm

Digitized by Google

Schlusse wenig stören, wenn wir bedenken, dass, gleichwie viele andere nähere Beständtheile der Thiere und Pflanzen, so auch die an sich nur wenig von einander verschiedenen Stoffe durch den Lebensprocess in einander übergeführt werden, und so Mittelstufen in ihren Uebergängen darbieten können.

Eine angeblich normale Metastase des Käsestoffes bei Schwangern und Säugenden im Harne will *Nauche* (S. *Froriep's* Notizen Nro 686. Nov. 1831) gefunden haben. Nach demjenigen, was *Nauche* über den, in dem Harne vorkommenden Käsestoff anführt, möchte man aber lieber denselben für die eiweissstoffartige Materie halten, die, als gewöhnlich im Harne vorkommend, zur Zeit der Schwangerschaft und des Säugens in grösserer Menge secernirt wird. Alle Eigenschaften des Käsestoffes der Milch besitzt derselbe wenigstens nicht, ebensowenig, als der, welchen man im abnormen Harne mehrmals will gefunden haben. —

---

8. *Ueber Solanin und Delphinin*,

von

O. Henry. *)

Delphinin.

Zur Darstellung des Delphinins wandte der Verfasser den Samen von *Delphinium Staphysagria* an. Gepülverter Samen wird bei gelinder Wärme und zu wiederholten Malen mit Alkohol von 0,865, der mit Schwefelsäure (25 bis 30 Grammen auf 1 Kilogramme Samen) angesäuert ist, behandelt, der Rückstand ausgepresst und die vereinigten geistigen Flüssigkeiten mit gelöschtem und gesiebten Kalk in merklichem Ueberschusse versetzt, wodurch ein ziemlich intensiv gelber oder grünlicher Niederschlag hervorgebracht und die Flüssigkeit eben-

*) Aus dem *Journ. de Pharm.* etc. (Decemb. 1832) S. 661 u. ff. im Auszug übersetzt von *Duflos*.

Digitized by Google

falls gelb gefärbt wurde. Diese letztere sorgsam filtrirt und destillirt, hinterlässt eine gleichsam fettige, grünliche, in Wasser fast unlösliche Substanz, welche sich durch Waschen mit etwas lauem Wasser von aller färbenden, gelblichen Materie befreien lässt. In diesem Zustande wird die Substanz mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, behandelt und noch heiss filtrirt, da sie oft beim Erkalten gelatinirt. Die also erhaltene klare, bersteingelbe Flüssigkeit giebt mit einem schwachen Ueberschusse von Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und, zur Absonderung des etwanigen Gehaltes von phosphorsaurem Kalk oder phosphorsaurer Magnesia, in Alkohol von 0,845 aufgelöst wird. Nach dem Verdampfen dieser letzten Lösung bleibt der Delphinin als ein harzähnlicher Rückstand zurück, der an feuchter Luft zerreiblich und pulverisirbar wird.

Es ist weiss, pulverig, in frischem und feuchten Hydratzustande gallertförmig, von sehr scharfem Geschmacke, reizt die Nase, ohne merklich Niesen zu erregen. Es löst sich kaum im Wasser, aber sehr leicht in Aether und Alkohol. Die alkoholige Lösung stellt die geröthete Farbe des Lackmuspapieres sehr schnell wieder her, und bildet beim freiwilligen Verdampfen eine Kruste von gleichsam krystallinischem, warzenartigen Ansehen. Einer gelinden Wärme ausgesetzt, schmilzt das Delphinin zu einem gelben Harze, dessen Geruch ziemlich an den des geschmolzenen Chinins erinnert; befeuchtet man diese harzähnliche Masse mit Wasser, so nimmt sie solches auf und wird dadurch undurchsichtig, weiss und leicht zu pulverisiren. Bei stärkerm Erhitzen in einer Röhre entwickelt das Delphinin einen brenzlichen Geruch, ziemlich ähnlich dem von stickstoffhaltigen Substanzen. Es sättigt sehr gut Säuren, doch ohne krystallisirbare Salze damit zu erzeugen, und wird aus diesen Auflösungen durch Ammoniak in weissen Flocken oder als Gallerte niedergeschlagen.

Digitized by Google

Concentrirte Schwefelsäure auf Delphinin gegossen, ertheilt demselben nach mehrstündiger Berührung eine im zurückgeworfenen Lichte grünlich-braune, in durchgehendem Lichte röthlich-braune Farbe.

Salpetersäure ertheilt dem Delphinin eine orange, ins Rothe ziehende Farbe. Galläpfeltinctur fällt die Lösung des Delphinins.

Die Elementaranalyse des Delphinins wurde nach der Methode, welche der Verfasser schon früherhin in Verein mit *Plisson* bekannt gemacht hat, angestellt. Das Delphinin wurde geschmolzen und bei 100° getrocknet. 100 Theile lieferten:

Kohlenstoff	74,240	52 MG.	= 3974,724
Wasserstoff	8,870	76	= 474,224
Stickstoff	3,328	2	= 177,036
Sauerstoff	13,562	7	= 700,000
	100,000		5325,984

Die Richtigkeit dieser Analyse ist indess durch keine directe Bestimmung des Mischungsgewichtes controlirt worden.

Solanin.

Das Solanin wurde aus den Bittersüsssfängeln, ganz nach der im Vorhergehenden angegebenen Weise, dargestellt.

Es ist weiss, mit einem ganz schwachen Stich ins Grünliche, pulverisirbar; frisch aus seiner Verbindung mit Säuren durch Ammoniak gefällt, gallertförmig. Gewaschen und an der Luft getrocknet, wird es hornartig, spröde, braun; liefert zerrieben ein weissliches Pulver, dessen scharfer und bitterer Geschmack den Schlund stark reizt. Es löst sich nicht im Wasser, kaum im Aether, was ein Mittel zur Entfernung von etwa anhängendem Chlorophyll abgiebt; mit Alkohol von 0,845 giebt es eine Lösung, welche die Farbe gerötheten Lackmuspapieres ziemlich gut wiederherstellt, und beim freiwilligen Verdampfen zerreibliche warzenartige Platten hinterlässt, in welcher sich blos einige glänzen-

Digitized by Google

de Puncte entdecken liessen. Gelind erhitzt schmelzen diese Platten zu einer harzähnlichen Masse, welche, schwach mit Alkohol befeuchtet, binnen einigen Tagen weiss und zerreiblich erschien, ohne Zweifel vermöge Ueberganges in den Hydratzustand. Das Solanin sättigte augenscheinlich Säuren, doch ohne dass sich krystallisirbare Salze damit hervorbringen liessen. Stark erhitzt entwickelt es einen brenzlichen, stinkenden Geruch, einigermassen nach verbrannten thierischen Substanzen.

Die Lösung wird durch Gallustinctur gefällt. Reine Salpetersäure erzeugt darin eine grünliche, deutlich in Gelb oder Rosenroth sich verwandelnde Farbe, und concentrirte Schwefelsäure eine braune, nach einigen Stunden in Purpurviolett übergehende Farbe.

Das Solanin ward in derselben Weise wie das Delphinin analysirt. 100 Theile lieferten:

Kohlenstoff	75,000	56 MG.	=	4272,500
Wasserstoff	9,142	84	=	524,118
Stickstoff	3,080	2	=	177,086
Sauerstoff	12,778	7	=	700,000
	100,000			5673,654

Die Richtigkeit dieses Mischungsgewichtes wurde indess auch hier durch keine directe Bestimmung der Sättigungscapacität des Solanins bestätigt.

Mittelst desselben Verfahrens, dessen sich der Verfasser zur Ausscheidung des Delphinins bedient, hat derselbe auch das Veratrin aus den Sabadillsamen ausgezogen. Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf letzteres Alkaloid bemerkt Herr *Henry*, dass es dadurch eine rothe, in kurzer Zeit sehr schön violett werdende, Farbe erlange.

Digitized by Google

4. *Ueber das Saponin,*

von

Bussy. *)

Mit diesem Namen belegt *Bussy* einen eigenthümlichen Pflanzenstoff, welchen er mittelst Alkohols aus der aegyptischen Seifenwurzel ausgezogen. Diese Wurzel wird im Orient seit langer Zeit angewandt, um die Cachemirshawls und andere Stoffe zu reinigen, und kommt nach der wahrscheinlichsten Ansicht von *Gypsophila Struthium* her, einer in Ungarn, Griechenland und mehreren Gegenden des Orientes wildwachsenden Pflanze. Sie ist cylindrisch, zuweilen 1 bis 2½ Fuss lang, zwischen 6 bis 18 Linien dick, von Wurzelfasern entblöst; aufsen von gelber, schwach in Rosenroth übergehender, Farbe, im Innern gelblich weiss. Der Geschmack ist scharf; sie macht beim Kauen den Speichel schaumig. Gepulvert, erregt sie starkes Niesen.

Wird die grobgepulverte Wurzel mit Alkohol von 0,845 gekocht und nach einigen Minuten Siedens filtrirt, so fällt beim Erkalten die von *Bussy* mit dem Namen *Saponin* belegte Substanz nieder. Sie wird gesammelt, ausgepresst und getrocknet. Also erhalten ist das Saponin noch mit etwas fetter Materie verunreinigt, von welcher sie durch Digestion mit Aether gereinigt werden kann.

Das Saponin ist weiss, unkrystallisirbar, zerreiblich, von scharfem, stechenden, sehr anhaltenden Geschmack und reizt fein gepulvert stark zum Niesen.

In verschlossenen Gefässen erhitzt, bläht es sich auf, wird schwarz, verflüchtigt sich nicht, liefert viel saures empyreumatisches Oel. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Flamme, unter Aufblähen und Verbreitung eines ziemlich dicken Rauches, begleitet von schwach aromatischem Geruche.

---

*) Aus dem *Journ. de Pharm.* (Jan. 1838) S. 1. u. ff. im Auszug. übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google.

Wasser nimmt das Saponin in jedem Verhältniss auf. Die Auflösung ist trübe, wird aber nach mehrmaligem Filtriren durchsichtig, schäumt stark beim Schütteln, und zwar letzteres noch sehr deutlich, wenn das Wasser nur $\frac{1}{1000}$ davon enthält. Mit gleichviel Wasser giebt das Saponin kein so dickes Gemisch, als Gummi. Zur Trockene verdampft, lässt diese Auflösung das Saponin in Gestalt eines glänzenden, leicht abzulösenden und zu pulvernden Ueberzuges zurück.

Es ist in Alkohol von jedem Grade der Concentration löslich, doch nimmt die Lösungskraft in den höheren Graden sehr ab; indess lösen 500 Theile siedenden Alkohols von 0,830 noch 1 Theil Saponin, welches beim Erkalten nicht vollständig wieder niederfällt. Schwacher Alkohol löst das Saponin in jedem Verhältnisse. Die alkoholige Saponinlösung setzt bei langsamem Abdampfen, unter Abhaltung von Feuchtigkeit, das Saponin in Gestalt kleiner Warzen ab, welche nichts Krystallinisches darbieten und dem Zutritte der Feuchtigkeit ausgesetzt, durch Wasseranziehung des anhängenden Alkohols, weich, durchsichtig und kleberig werden.

Aether ist ohne Wirkung auf das reine Saponin.

Verdünnte Säuren, zur wässerigen Saponinlösung gesetzt, bringen keine Veränderung darin hervor. Salzsäure vermehrt seine Löslichkeit in Alkohol; anstatt sich dann in Gestalt von Flocken aus diesem Lösungsmittel abzuscheiden, gesteht es zu einer durchsichtigen gallertartigen Masse, jedoch von unveränderten Eigenschaften. Essigsäure zu einer Saponinlösung gesetzt, verhält sich in gleicher Weise. Die Auflösung zur Trockene verdampft, liefert das Saponin wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften.

Salpetersäure verhält sich gegen das Saponin auf eine eigenthümliche Art. 5 Grammen davon wurden mit 20 Grm. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. in eine mit Vorlage versehene Retorte gebracht. Das Saponin löste sich sofort, ohne anscheinende andere Reaction, als

Digitized by Google

schwach gelbe Färbung, auf; beim Erwärmen trat aber eine Art theilweiser Coagulation ein, wie in eiweisshaltigem Wasser. Darauf erfolgte eine ziemlich lebhafte Reaction, mit reichlicher Entbindung röthlichen Gases, Aufblähen der Masse und Bildung einer gelben Materie von harzartigem Ansehen auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Als die Einwirkung der Salpetersäure nach mehrmaligem Cohobiren beendigt war, liess man erkalten und sonderte die an der Oberfläche erstarrte harzige Schicht ab.

Dieser letztere Körper ist gelb, trocken, zerreiblich, schwach bitter; erröthet Lackmuspapier, worauf er gelegt wird, bei Erwärmung, selbst nach anhaltendem Auswaschen. Er zersetzt sich in der Wärme, indem er zerfliesst, unter Aufblähen und Entwickelung vieler röthlichen Dämpfe, begleitet von einem ziemlich auffallenden Geruche nach Brenzessiggeist, und Rücklassung einer leichten, voluminosen, ohne Rückstand verbrennenden Kohle. Er löst sich weder in heissem, noch in kaltem Wasser; löst sich in Alkohol zu einer gelben, Lackmus röthenden Flüssigkeit, woraus er durch Verdampfen wieder erscheint, ohne krystallinische Form darzubieten. Er löst sich in Aetzkali mit dunkelrother Farbe, ebenso in kohlensaurem Kali in der Wärme, unter Entbindung der Kohlensäure.

Die Flüssigkeit, woraus der eben beschriebene Körper abgeschieden worden war, war sauer, von gelber Farbe; Wasser brachte darin einen schwach gelblichen Niederschlag hervor, welcher die Eigenschaften des beschriebenen Harzes zu besitzen schien. Bei langsamem Verdampfen der Flüssigkeit fiel zuletzt und zu wiederholten Malen Schleimsäure nieder, deren Gesammtmenge 0,20 Grm. betrug; durch Verdampfen der letzten Antheile endlich wurden Krystalle von Kleesäure und ein gelber kleberiger saurer und unkrystallisirbarer Rückstand erhalten.

Wässerige Alkalien sind ohne Wirkung auf das Saponin. Setzt man Ammoniak zu einer wässerigen

Digitized by Google

Saponinlösung, so ändert sie ihre Durchsichtigkeit nicht, und man erhält beim Verdampfen das Saponin mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder.

Barytwasser bringt in einer Auflösung aus 1 Saponin und 4 Wasser einen weissen Niederschlag hervor, der sich sowohl in Wasser als in einem Ueberschusse von Saponinlösung wieder auflöst. Kalkwasser erzeugt keinen Niederschlag.

Neutrales essigsaures Blei ist ohne Wirkung; drittel-essigsaures Blei dagegen bringt einen reichlichen, geronnenen Niederschlag hervor, welcher sich in einem Ueberschusse der Saponinlösung wieder auflöst. Schwefelwasserstoff färbt diese Auflösung braun, ohne einen Niederschlag hervorzubringen, was indess blos von der Zähigkeit der Flüssigkeit abzuhängen scheint; setzt man nachher Alkohol zu, so fällt das Schwefelblei wirklich nieder.

Diejenige Verbindung des Saponins mit Bleioxyd, welche erhalten wird durch Eingiessen eines Ueberschusses von basisch essigsaurem Blei in eine Saponinlösung, fand Herr *Bussy* aus 61,6 Saponin und 38,4 Bleioxyd zusammengesetzt, wonach die Sättigungscapacität des Saponins dieselbe seyn würde, wie die des Gummis, nämlich 4,4. Eine andere Verbindung welche man erhält, wenn mit Zusatz der Bleilösung gerade da eingehalten wird, wo ein Niederschlag zu erfolgen aufhört, bestand aus 72,8 Saponin und 27,2 Bleioxyd.

Beide Verbindungen wurden mit Anwendung des von *Liebig* angegebenen Apparates analysirt; sie ergaben übereinstimmende Resultate, nämlich für 100 Theile Saponin:

Kohlenstoff	51,0
Wasserstoff	7,4
Sauerstoff	41,6
	100,0

Digitized by Google

Zur Akustik.

Theorie gedeckter cylindrischer und konischer Pfeifen und der Querflöten,

von

Pellisov in München.

(Fortsetzung von S. 28 — 41.)

Theorie der Flöte und ihrer Seitenlöcher.

Die ganze einfache Theorie der Seitenlöcher der Flöte und eines jeden Blaseinstrumentes beruht auf die Theorie *zum Theil gedeckter Pfeifen.*

Eine jede Flöte, zum Beispiel, ist als *eine Verbindung mehrerer aus sich selbst entwickelter theilweise gedeckter Pfeifen zu betrachten, welche ihre Oeffnung statt senkrecht auf der Achse, parallel mit derselben besitzen.*

Denke ich mir eine Flöte ohne Seitenlöcher, und füge an ihr offenes Ende noch eine Röhre von der, der Pfeife oder Flöte gleichen Länge, *so versieht die Luftsäule in dem angesetzten Röhrenstücke den nämlichen Dienst, den ein einfacher Deckel auf unsere ursprüngliche Flöte geleistet haben würde. Die Flöte wird nämlich durch einen Deckel sowohl, als durch eine in der Länge ihr völlig gleiches Rohr um eine Octave vertieft werden,* weil sich die Spannung der Wellen und der Luft überhaupt durch den Widerstand des Deckels, so wie der angesetzten Luftsäule selbst in gleichem Maass erhöht.

Setzen wir ferner den Deckel unserer gedeckten Flöte durchbohrt, so wird die Spannung im Verhältnisse der Oeffnung zum Querschnitte der Röhre sinken, und eine Spannung der Luftsäule in der ungedeckten nur in so fern Statt finden, als der freie Ausfluss der

Digitized by Google

Luft durch den übrig gebliebenen Theil des Deckels verhindert ist.

Stellen wir uns, statt des durchbohrten Deckels, die Flöte da mit einem Seitenloche versehen vor, wo die widerstehende vertiefende Luftsäule angefügt ist, so wird der Widerstand oder die Spannung der angefügten Luftsäule unterhalb des Loches in eben dem Verhältnisse vermindert werden, in dem die Oeffnung des Seitenloches zum Durchmesser steht; die Function des übrig bleibenden Deckels bei der gedeckten Pfeife oder Flöte versieht die übrig bleibende Spannung der angebohrten Luftsäule, und da diese geringer ist, als die einer dicht an das Ende der Flöte passenden, überall von der widerstehenden Röhre eingeschlossenen Luftsäule: so wird der Ton in eben dem Verhältniss erhöht, und die einerseits durchbohrte Flöte einer viel kürzern ganzen Röhre entsprechen. Dieses Hauptaugenmerk verdient immer der unter dem Seitenloche befindliche Theil der Flöte, den wir uns immer an der Stelle der Seitenöffnung an die Flöte selbst angesetzt denken müssen. Stellen wir uns ferner die durch ein Seitenloch in der Mitte in ihrer Spannung herabgezogene Luftsäule der Flöte als ein Ganzes vor, und machen, gegen das Ende des an die Flöte als angesetzt gedachten Stückes, an einer beliebigen Stelle, eine neue Oeffnung: so müssen wir uns die Flöte bis zu dieser Oeffnung als ganz denken, und das zwischen der neuen Oeffnung und dem Ende der Flöte liegende Stück der Luftsäule als angesetzt denken. Die schon durch das erste Seitenloch in der Mitte der Röhre bedeutend in ihrer Spannung herabgesunkene Luftsäule wird durch dieses neue Seitenloch neuerdings herabgezogen werden. Wäre das Stück von unserm neuen Seitenloche blos an die bis dahin reichende ganze Flöte angefügt worden, so würde sich die Flöte im Verhältnisse dieses angefügten Stückes vertieft haben. Da wir aber an der Stelle der Anfügung uns zugleich eine Oeffnung denken müssen, so wird die Wirkung des angefügten Stücks im Ver-

Digitized by Google

hältnisse der Seiten-Oeffnung vermindert werden. Die den durch eine Seitenöffnung neu erzeugten höhern Ton bestimmenden Factoren sind demnach:

1. *Das Stück der Luftsäule, welches wir uns, von der Stelle unserer Seitenöffnung angefangen, an die Flöte angesetzt denken müssen.*

2. *Das Verhältniss der Oeffnung der Flöte zum Querschnitte des Rohres.*

Aus diesem Verhältnisse der Oeffnung zum Durchmesser der Röhre wird die Verkürzung des hypothetisch angefügten, zwischen der Seitenöffnung und dem Ende liegenden, Theiles der Röhre bestimmt, und dieses Wirkungsverhältniss bleibt, so lange das Verhältniss der Seitenöffnung und des Durchmessers das nämliche bleibt, immer unverändert. Haben wir demnach nur für einen Theil der Flöte das Verkürzungsverhältniss gefunden, so bleibt dasselbe immer *das nämliche*, wir mögen uns die Oeffnung an jeder beliebigen Stelle der Röhre denken.

Ich hatte schon früher in diesem Aufsatze das Theorem aufgestellt: es sey völlig einerlei, an welchem Ende man eine ganz offene oder auch nur zum Theil gedeckte Pfeife anblase. Ich beziehe mich hier neuerdings darauf, und erkläre, *dass das nämliche Theorem auch für Seitenöffnungen gilt, und dass die Quantität des Tones die nämliche sey, ob ich das Blaseloch oder die Embouchüre als Griffloch, und das Griffloch als Blaseloch, oder umgekehrt benütze.* Um die *Stelle des Blaseloches* bei der Querflöte und den Effect des Ausschnittes bei Labialpfeifen in Rechnung zu ziehen, darf ich beide nur als Griffloch betrachten und eben so auch berechnen.

Um das Gesagte durch ein Beispiel zu versinnlichen, wollen wir einmal, der Einfachheit halber, eine *Querflöte berechnen*, die unter dem Namen der *Schweizerpfeife* in Berchtesgaden zu Dutzenden verfertigt wird, und sich von der konischen Querflöte eigentlich nur durch ihre vollkommen cylindrische Röhre unterscheidet.

Digitized by Google

Diese Flöte ist in Taf. I. Fig. 2. *A B* in verjüngtem Maass abgebildet, und, um das Verhältniss aller ihrer Theile genau prüfen zu können, ist der Maassstab neben angezeichnet.

Die Röhre selbst ist, wie man sieht, in 10 Theile getheilt, von denen zwei immer einen *Pariser Zoll* ausmachen. Die nachverzeichneten Dimensionen sind in Theilen eines Zehntheiles des obenanliegenden Maassstabs ausgedrückt.

Der Durchmesser der Röhre im Lichten ist	3,1
Der Diameter der Embouchüre	1,8
— — eines Griffloches	1,2
Der Abstand des Centrums der Embouchüre vom eigentlichen obern Ende *d* der Flöte	= 6,4
Der Abstand des Centrums der Embouchüre vom Stöpsel *b*	= 8,2
Die Distanz des untersten Griffloches vom Ende *B* ist	17,1
— — 2ten Griffloches vom untersten —	7,0
— — 3ten — — 2ten —	6,9
— — 4ten — — 3ten —	6,8
— — 5ten — — 4ten —	6,7
— — 6ten — — 5ten —	7,1

Um vor allen das Verhältniss zu berechnen, in welchem die Seitenöffnung auf den Schwung der Luftsäule verdünnend einwirkt, ist die Beschaffenheit der Oeffnung in Betrachtung zu ziehen nöthig. — Wir haben bei unserer Flöte nur 2 verschiedene Oeffnungen zu betrachten, die eine grössere der Embouchüre nämlich, und die kleinere des Griffloches. Der Diameter der Röhre selbst ist = 3,1; der der Embouchüre = 1,8: also ist das Verhältniss $\frac{n}{1} = 2{,}966$, und die Erniederigung einer gedeckten Flöte, deren Ton offen = 0,5000 angenommen wird, ist nach der allgemeinen Formel = 0,6525 in Seitenlängen. Der Zuwachs, den eine in 0,50000 getheilte offene Pfeife bekommen würde, wäre also = 0,6525 — 0,50000 = 0,1525; und wir erhalten somit, in wiefern wir die Linie der Röhre unter dem Griffloche bestimmen wollen, an welcher abgeschnitten, die undurchbohrte Röhre den nämlichen Ton hervorbringen würde, den das Griffloch bei unverkürzter Röhre hervorbringt, die Formel, wo *c* als Zusatz zum Griffloche betrachtet wird,

Digitized by Google

$$c = \frac{\sqrt{+ a M^2 + m^2 - M^2 \frac{a}{n^2} + m^2 a} \times b - b}{\sqrt{M^2 + m^2}}$$

Gesetzt aber, die Länge des abzuschneidenden Röhrenstückes wäre gegeben, und wir sollten die Stelle y bestimmen, an welcher, überhalbunseren gegebenen Linien die Röhre durchbohrt werden müsste, dass der durch das Griffloch bei unverkürzter Röhre erhaltene Ton dem durch Verkürzen der ganzen Röhre entsprechenden Tone gleich käme, so wird sich oben stehende Formel in diese verwandeln:

$$y = \frac{b}{b - c}$$

wobei wir die gegebene Länge des Abschnittes $= 1$ betrachten.

Wir haben, so lange die Grifflöcher nahe der Mitte der Pfeife liegen, für welche ihr Verhältniss eigentlich berechnet ist, weiter nichts zu thun, als diese Formeln in Zahlen zu übersetzen, um das gehörige Resultat zu erhalten. Je weiter aber diese Grifflöcher von der Mitte der Flöte sich entfernen, desto mehr wird sich die Quantität der entwickelten Grösse c vermindern, oder eigentlich die Spannung mit der Zahl der Grifflöcher steigen, da jede neue Seitenöffnung die Welle retardirt. Die Verminderung unserer Quantität c verhält sich wie die Wurzeln aus der verhältnissmässigen Entfernung, so dass eine Correction obiger ersten Formel nothwendig wird, und wenn wir die Saitenlänge des Grundtones der idealen Pfeife, von wo aus wir die Verlängerung berechnen, $= S$ nennen $= 0{,}50000$ und die Entfernung eines jeden andern beliebigen Grifflоches $= s$: so erhalten wir $\sqrt{S} : \sqrt{s} = c : x$ und daraus $x = \frac{c\sqrt{s}}{\sqrt{S}}$.

Wenn wir unsere Röhre Taf. I. Fig. 2 AB bei d abschneiden, alle Seitenöffnungen verschliessen, und sie nach meiner oben gegebenen Anweisung von oben anblasen, so giebt

Digitized by Google

sie das $\overline{\overline{c}}$ meines Monochords, oder einen Ton, nah an $\overline{\overline{d}}$ unseres Orchesters grenzend. Die Röhre ist in dieser Form 13,3 Pariser Zoll lang. Sie muss jedoch, als Flöte gebraucht, seitwärts angeblasen werden, und da wir oben gesehen haben, dass jede Seitenöffnung die Spannung der Luftsäule herabziehe, also den Ton erhöhe, so muss ein Mittel erdacht werden, die erhöhte Flöte auf ihren alten Grundton zurückzuführen.

Um die Quantität der Tonerhöhung durch die Embouchüre unserer von der Seite angeblasenen Flöte zu bestimmen, können wir unsere ursprüngliche Formel benützen. Denken wir uns die Flöte in *a* abgeschnitten, das Stück *a d* angefügt und in 0,50000 Theile getheilt, so müsste dieses angefügte Stück, beim Verhältnisse der Oeffnung $\frac{n}{1} = 2{,}966$, um 0,3475 Theile verkürzt werden; nach unserm zur Seite angefügten Massstabe würde demnach die Röhre um 0,04478 verkürzt werden müssen. In diesem Zustande verhält sie sich zur Flöte mit ganzen Wänden $= 0{,}95552 : 1{,}00000$. *C* verhält sich aber zu *Cis* untemperirt wie 1,00000 : 0,96000; temperirt aber wie 1,0000: 0,943874; unsere Flöte wird desshalb um einen halben Ton erniedrigt werden, der nicht völlig um ein syntonisches Komma höher ist, als *Cis*.

Um jedoch unsere Flöte wieder zu ihrer alten Tiefe zurückzuführen, ist nöthig, dass die Flöte an jener Stelle, die zwischen ihrer ursprünglichen Länge *d*, wo sie noch undurchbohrt ist, und zwischen der Embouchüre in der Mitte liegt, verschlossen werde, was mittelst eines Stöpsels geschieht. Dieser macht, dass das Ende zu einem völlig gedeckten Theil umgeschaffen, die Parthie zwischen der Embouchüre und dem Deckel noch einmal so lang wird, und zieht dadurch den Ton wieder auf die alte Höhe der Röhre ohne Seitenöffnung herab.

Auch bei Labialpfeifen muss man immer den nämlichen Grundsatz im Auge behalten, und noch einen Theil, der in der Regel der halben Höhe des Ausschnittes gleich ist, an die Pfeife hinzugefügt denken, wenn man ihre wah-

Digitized by Google

re Länge bestimmen will. Die von den Physikern bisher angenommene ungleichförmige Erschütterung des dem Aufschnitte nahen Theiles des Luftcylinders ist blos eine Hypothese, welche die Abweichung der Rechnung von der Erfahrung erklären soll.

Schreiten wir auf diesem Wege zur Bestimmung der Grifflöcher fort, so erhalten wir aus der Tabelle den Diameter des Grifflochs = 1,2 den constanten Durchmesser der Röhre = 3,1; also das Verhältniss der beiden Oeffnungen $\frac{n}{1} = 6{,}673613$; nach der Hauptformel $x = 0{,}6978525$; nach der zweiten $c = 0{,}1978575$. Corrigiren wir diese nach Nro. 2, so ergiebt sich die Wurzel aus der Tonlänge 0,50000: $\sqrt{0{,}8888}$, um wie viel nämlich unsere Röhre abgeschnitten werden müsste, wenn wir durch das Griffloch den zweiten Ton der Scale *d* erhalten wollen, $= 0{,}1978575 : x = 0{,}148459$, und um so viel müsste das Griffloch über dem Röhrenabschnitte *d* 0,8888 zu stehen kommen. Theilen wir den Raum unserer Flöte von *γ* bis *B* in 5 Theile, weil wir diesen Raum als die Hälfte des ganzen 10theiligen Massstabes betrachten, so werden wir finden, dass die Entfernung von *δ* bis *γ* ganz genau mit unserer Rechnung übereinstimmt.

Um den zweiten ganzen Ton *e* zu bestimmen, müssen wir uns die Flöte von nun an bei *δ* abgeschnitten denken. Die Saitenlängen von *C*: *e* verhalten sich wie 1,00000: 0,800000, und so auch unsere ganze zur abgeschnittenen Flöte. Ihre Wurzeln geben, da das Verhältniss der Löcher zum Querschnitt in unserer Flöte ganz das nämliche bleibt, die Correction für den Factor 0,1978575 = 0,15641. Theilen wir den Raum von *δ* bis zu *ζ* dem Mittelpuncte des zweiten Loches wieder in 5 gleiche Theile, so werden wir sehen, dass die Entfernung des Abschnitts *e* vom Griffloche *ζ* genau das Maass unseres 0,15641 sey.

Wir kommen nun bei unserem Fortschreiten plötzlich durch einen grossen halben Ton *e* zu *f*. Wir könnten zwar dieses Seitenloch für *f* eben auf die nämliche Weise finden, da aber dadurch die Flöte nur ein Loch mehr be-

Digitized by Google

kommen müsste, das mit den Fingern nicht mehr gedeckt werden könnte, so muss man sich auf eine andere Weise zu helfen suchen und den Ton, der nach der Ordnung der Oeffnungen höher erscheinen müsste als *f*, durch eine andere Vorrichtung oder Behandlung wieder herabzuziehen suchen. Wir haben nämlich eben gesehen, dass durch die nach einander in die Flöte geschnittenen Löcher, dieses Instrument um die angezeigten verhältnissmässigen Theile verkürzt gedacht werden müsse, da eben diese Löcher den Spannungszustand der schwingenden Luftsäule, der gerade zur Hervorbringung des ganzen Längentones nothwendig ist, in ihrer Art und für ihre Stelle vermindern. Schaffen wir daher eines dieser Löcher wieder weg, oder bedecken es mit dem Finger, so ist die Ursache der Verdünnung der schwingenden Luftsäule in der Region der verschlossenen Oeffnung aufgehoben worden, und die Flöte muss also in eben dem Verhältnisse verlängert gedacht werden, und also auch vertieft. Setzen wir also das dritte Griffloch in der nämlichen Entfernung vom zweiten, wie das zweite vom ersten, so wird es an die Stelle von 0,686... zu stehen kommen. Wollen wir die Stelle erfahren, an welche der Abschnitt für diese Oeffnung unter derselben angebracht werden müsste, und also den Ton dieser Oeffnung, so giebt er nach dem corrigirten Verhältnisse 0,1978575 = 0,16892. Theilen wir nun den Raum zwischen dem Centrum des dritten Loches und dem Abschnitt *e* in 5 gleiche Theile, so wird 1,6892 von der Oeffnung abwärts die Stelle seyn, an welcher die Flöte abgeschnitten den nämlichen Ton ergeben würde, den das Seitenloch hervorbringt. Dieser Stelle aber entspricht die Länge = 0,733 und ein Ton, der zwischen *F* und *fis* in der Mitte liegt.

Bedecken wir aber das Loch 2, so wird 3 seine Wirkung nicht mehr auf das Stück zwischen *e* und 3 äussern, sondern dieses Stück ist wegen der Verschliessung des Loches 2 noch einmal so lang geworden. Wir haben jetzt das Stück zwischen 3 und *d* zu betrachten, auch seine Correction nach dieser Vergrösserung zu berechnen. Der all-

Digitized by Google

gemeine Coëfficient ist = 0,1978575. Wenden wir die Correction wegen des vergrösserten Stückes nicht vom Loche 3, sondern von dem 2 an, also von der Oeffnung für *e*, die wir zu 0,15641 erhalten haben, und theilen das Stück 3 *δ* wieder in 5 Theile, so erhalten wir, wenn wir vom Mittelpuncte 3 um 1,56645 abwärts fahren, die Stelle, an welcher die Röhre abgschnitten werden müsste, wenn sie den nämlichen Ton des Griffloches hervorbringen sollte. Diese Stelle verhält sich aber zur ganzen Länge der Röhre wie 0,749154 zu 1,0000, und sie ist, wie wir aus jeder Tafel der Saitenlängen sehen, gleich dem *f*, das wir gesucht haben. Man nennt diese Griffe, zwischen zwei offenen Löchern nämlich ein geschlossenes zu bilden, in der Sprache der Flötisten: *Gabelgriffe*. Nehmen wir den Finger auf 2 wieder weg, so wird unsere Flöte, wie wir kurz vorher gesehen haben, in der Mitte zwischen *fis* und *f* bei 0,733 abgeschnitten gedacht werden. Oeffnen wir nun überdiess das Loch 4, berechnen die Verhältnisszahl der Formel für die Entfernung 0,5000: 0,6666, so erhalten wir für 0,1978575 0,1713. Theilen wir den Raum zwischen 0,733 und dem Centrum der 4ten Seitenöffnung in 5 Theile und nehmen 1,713 Theil unterhalb dem Loche, so erhalten wir *g*.

Schreiten wir vom Abschnitte *g* weiter fort nach dem fünften Loch *a*, berechnen seinen Coëfficienten für 0,1978575, so erhalten wir 0,1811, welches auch unsere Flöte etwas zu tief anspricht.

Betrachten wir das letzte Loch unserer Flöte, so finden wir dasselbe höher gestellt, als diess im Verhältnisse der übrigen der Fall war. Aus unserer Tabelle sehen wir, dass, indem das vorletzte vom letzten Loche blos 6,7 entfernt war, das 6te vom 5ten über 7,1 entfernt ist. Die corrigirte Verhältnisszahl für *h* ist 0,19115, und der Abschnitt der Röhre fällt unter die Stelle des eigentlich reingestimmten *h*. Es ist aber auch das *h* unserer Flöte, nach welcher diese unsere Figur absichtlich

Digitized by Google

gezeichnet ist, zu hoch, und kann nur durch Decken mit den Lippen rein erzeugt werden.

Wir wären jetzt mit der diatonischen Scala zu Ende, denn der nach dem *h* folgende Ton *c* kann nur durch Ueberblasen erzeugt werden, in der Beziehung, dass die Luftsäule, die bisher nur einen Schwingungsknoten in der Mitte hatte, sich so theilt, dass zwei Schwingungsknoten erscheinen, deren jeder $\frac{1}{4}$ vom Ende der Flöte entfernt ist. Wir haben die Stellen dieser Schwingungsknoten durch β bezeichnet, so wie die Bögen an den Seiten der Flöte die zusammengehörenden Schwingungsknoten verbinden.

Man hat viel darüber gestritten, auf welche Weise die höheren Töne der Flöte hervorgebracht würden, und der Eine erklärte die Art ihrer Erregung so, der Andere so. Die Hauptbedingung dabei ist, dass *eine kürzere*, der Unterabtheilung entsprechende, Welle erregt werde. Diess kann nun auf verschiedene Weise geschehen: Je schneller sich der Luftstrom bewegt, desto weniger hat er Zeit, seine Geschwindigkeit der übrigen Luftsäule mitzutheilen, desto eher wird er reflectirt werden, und desto kürzer also die Welle werden. Man bewirkt diess entweder unmittelbar dadurch, dass man die Geschwindigkeit des Luftstromes durch Blasen mit der Lunge verstärkt, was oft nicht wohl beim melodischen Spielen der Flöte angeht, weil die Töne dadurch zugleich höher werden. Oder man *verengt die Oeffnung* der Lippen, wodurch eine geringere Quantität Luft zugleich aber mit desto grösserer Geschwindigkeit gegen den Rand der Flöte stösst. Das Ein- und Auswärtsdrehen der Flöte, oder das Verändern des Winkels, unter welchem die Luft gegen den scharfen Rand der Embouchüre stösst, hat insofern Einfluss auf die Erhöhung oder Vertiefung des Tones, dass, wenn durch Einwärtsdrehen der Flöte immer mehr und mehr die Oberlippe über die Oefnung der Flöte zu stehen kommt, der Ton sich vertieft, was gleichfalls geschieht, wenn die Epiglottis sich über die Stimmritze legt, wodurch bei der Stimme der erzwungene oder sogenannte Strohbass erzeugt wird. Zu-

Digitized by Google

gleich strömt mit dem, an dem scharfen Rande gebrochenen, vordern Theile des Luftpinsels noch der hintere ungebrochene mit in die Röhre, und der grösste Theil des Stosses an den brechenden Rand geht durch den stumpfen Winkel, den er mit der Oeffnung macht, verloren. Beim Auswärtsdrehen der Flöte zieht sich die Oberlippe von der Oeffnung mehr zurück, und die Welle kann frei in die Luft treten, ohne von einem Deckel zurückgeworfen zu werden.

Ein zweites Mittel, die höhere Octave auf der Flöte hervorzurufen, ist: die Verengerung der Embouchüre selbst durch die Lippen, wie diess der Flötenspieler thut, oder durch Verengerung des Aufschnittes mittelst eines beweglichen Labiums nach dem Beispiele *Biots*. Durch Verengerung der Embouchüre kann nur eine verhältnissmässig kleinere, und auch darum nothwendig kürzere, nicht so weit sich erstreckende Welle in die Flöte treten. Ja beherrscht man den Athem, so dass man mittelst des äusserst leisen Blasens die Welle gleichsam abmisst, so wird immer nur der, der Wellenlänge entsprechende, höhere Ton, nie aber der Grundton der Flöte erscheinen.

Man kann also die höheren Octaven bei der Flöte auf zwei einander scheinbar ganz entgegengesetzte Weisen erregen: entweder, dass man so stark bläst, dass, vermöge des Widerstandes der eingeschlossenen Luftsäule, die Welle nur auf geringe Entfernung sich erstrecken kann, oder, indem man äusserst leise bläst, und so unmittelbar eine Welle erzeugt, die zu kurz ist, als dass sie auf geradem Weg in die Mitte der Pfeife in dem zum Schwingen erforderlichen Augenblicke gelangen könnte.

Bei dieser zweiten Octave ist die Art, die Töne der Scale hervorzurufen, ganz dieselbe, wie bei der ersten, obwohl die Töne, ohne gehörige Vorsicht vorgespielt, ein wenig zu hoch werden.

Anders und sehr mannigfaltig lassen sich behandeln, und müssen auch behandelt werden, die Töne der dritten Octave.

Digitized by Google

Die Luftsäule theilt sich da in drei und vier Theile, und es finden drei und vier Schwingungsknoten Statt, die wir hier durch δ bezeichnet haben.

Die schwingenden Aliquottheile der Luftsäule haben sich in Beziehung auf die erste Octave um die Hälfte verkürzt; die für die erste und so ziemlich noch für die zweite Octave brauchbaren Grifflöcher werden wieder ihre nämliche Wirkung jetzt auf ein viel kleineres Mass des schwingenden Lufttheils ausüben, und darum auch ihre Wirkung um eben so viel vergrössern, hauptsächlich aber Stellen nahe kommen, wo Schwingungsknoten sich erzeugen sollen, und entweder ihre Bildung ganz verhindern, oder doch so schwankend machen, dass der eine Ton immer in den andern überschlägt, oder zu gleicher Zeit mit dem andern erscheint u. s. f. Um auch hier die noch fehlenden Töne auf eine möglichst reine Weise zu erzielen, müssen die Grifflöcher verschieden combinirt werden, dass sie leisten, was die Gabelgriffe bei der ersten und zweiten Octave, und man muss gleichfalls noch von den Aliquottheilen der Luftsäule einen verschiedenen Gebrauch machen.

Die Grifflöcher können aber auf zweifache Weise gebraucht werden: sie verhalten sich in Beziehung auf die Quantität des Tones entweder *activ* oder *passiv*. So können wir, wenn wir das $\overline{\overline{c}}$ der zweiten Octave unseres abgezeichneten Instruments anblasen wollen, füglich alle Löcher geschlossen halten. Wenn wir eines von den unteren oder mittleren Löchern öffnen, wird sich der Ton sogleich verändern; die Quantität des Tones bleibt jedoch die nämliche, wenn ich unser mittleres oder letztes mit 6 bezeichnetes Loch öffne; nur die Qualität des Tones ändert sich insofern, als der Ton klingender wird, da die Luftsäule im Innern der Flöte auch die Molecularschwingungen des innern Theiles der Wände zugleich mit dem äussern in unser Ohr bringt, wozu die innere bewegte und bewegende Luftschicht vorzüglich geeignet ist. In diesem Fall ist das Loch 6 blos *passiv* in Beziehung auf Quantität des Tones, weil es hier gerade auf eine Stelle trifft, wo

Digitized by Google

die Luftsäule keiner stützenden Wand bedarf; wo die Molecüle zwar die grösste Bewegung in der Achse der Röhre haben, aber wegen der Durchkreuzung entgegengesetzter Wellen eine, nur unbedeutende schwingende Spannung. Diese Stelle ist bei jedem Aliquottheile, die zwischen zwei Schwingungsknoten in der Mitte liegende.

Blasen wir z. B. *c* unsere dritte Octave mit 2 Schwingungsknoten an, so können wir das 2te und 6te Loch, der Quantität des Tons unbeschadet, und der Qualität zum Vortheil, offen behalten; aber wir müssen durchaus das vierte Loch bedeckt halten, weil gerade an diese Stelle ein Schwingungsknoten fällt, wie die Figur zeigt.

Es ist bekannt, dass die Zahl der erscheinenden Schwingungsknoten in der arithmetischen Reihe 1. 2. 3. 4. fortschreitet. Zwischen 1. 2. 4. die wir benützt haben, liegt noch eine Knotenzahl 3, die ungerad ist, und also auch in einem zum Grundton ungeraden Verhältniss ihre Tonreihe bestimmen wird. Ihre Figur ist in unserer Zeichnung auf der einen Seite angebracht. Sie bildet 3 Schwingungsknoten, und giebt darum zur 2ten Octave die Quinte.

Gesetzt also, wir öffneten zuerst das 3te Griffloch, so bekämen wir nahe den Ton *e*, und, wenn wir auch das 4te zum 3ten öffnen, den Ton *ges* unserer Scala. Ueberblasen wir nun unsere Flöte in die dritte Abtheilung = 3, so würden wir, einen um eine Quinte höhern Ton, nämlich *des* erhalten, und da sich, wegen der Abtheilungen 2: 3 die Wirkung der Tonlöcher in eben diesem Verhältnisse secundär erhöht, wird der zweite Ton der dritten Octave $\overline{\overline{\overline{d}}}$ erscheinen. Wollte ich $\overline{\overline{\overline{d}}}$ nach der ersten Octave greifen, so würde der letzte Schwingungsknoten δ nahe zur Oeffnung 1 *c* fallen, die zur Hervorbringung des *d* offen, des Schwingungsknoten halber aber gedeckt seyn müsste.

Das $\overline{\overline{\overline{e}}}$ lässt sich zur Noth auf gleiche Weise, wie das der ersten Octave hervorbringen. Die Schwingungs-

Digitized by Google

knoten sind von der Embouchüre nur um 0,034 der ganzen Länge der Flöte näher gerückt. Aber auf Flöten mit einer *Cis*-Klappe bedient man sich lieber der dritten schwingenden Abtheilung. Greife ich nämlich auf der Flöte das gewöhnliche *g*, indem ich die zwei obersten Löcher geschlossen halte, und vertiefe dieses *g* durch einen Gabelgriff, indem ich zugleich das *dritte Loch*, von unten gezählt, decke, so wird die Wirkung des 4ten Loches durch das Verschwinden von 3 in dem Verhältnisse des Zuwachses vermindert, da es auf einen längern Theil zu wirken hat. Theile ich also den Raum zwischen *e* und 4 wieder in 5 Theile, und nehme den durch Nro. 2 corrigirten Coëfficienten 1,5641, so bekomme ich das Verhältniss 0,68, das tiefer ist als *g*, und das eine *Ges* nicht erreicht. Wird dieses Verhältniss noch durch die *Cis*-Klappe um einen kleinen halben Ton erhöht, so rücke ich *gis* nahe, welches in die Quinte überblasen, nahe an *dis* grenzen würde, wenn nicht die unvermeidliche Erhöhung des Tones durch das *Ueberblasen* ins *e* sich erhöhte, wie wir später sehen werden.

$\overline{\overline{\overline{F}}}$ wird erhalten, wenn man das *a* der ersten Octave in die 5 überbläst, wodurch man, *e* nur um einen halben Ton erhöht, *f* bekommt, und endlich *g*, indem man die Flöte bei allen geschlossenen Löchern aus der Octave in die Quintenabtheilung überbläst, und mit dem Mund und den Lippen nachhilft, da man auf Flöten mit einer Seitenembouchüre beinahe einen halben Ton völlig in seiner Gewalt hat. Bei dieser Art kommt das 3te Loch beinah in die Mitte zwischen zwei Knoten zu liegen. Man kann also dieses Loch unbedeckt lassen. Dieses *g* wird aber wieder zu hoch. Eine andere Weise, dieses hohe oder eigentlich letzte *g* einer einfachen Flöte nach unserer tiefen Stimmung (nach der gewöhnlichen liegen alle Töne um eine Stufe höher, der Grundton unserer Flöte hiesse also eigentlich *d*) zu nehmen, wäre: dass man 1 und 6 unbedeckt lässt. Das erste Griffloch offen, bewirkt, dass man sich die Flöte bei *d* 0,8888 abgeschnitten denken müsste; das oberste und

Digitized by Google

letzte verkürzt diesen Raum zwischen 6 und δ wieder um 1,48459; dadurch erhalten wir in der ersten Octave a, überblasen in die zweite ais, und diess in die Quinte $\equiv g$ überblasen giebt $\equiv g$ an. Doch müssen hier die Lippen ihre Hauptwirkung machen, und es hängt beinah Alles vom Ansatz ab. Eine völlig an den Seiten geschlossene Flöte mit 5 Schwingungsknoten angeblasen, gäbe unser $\equiv e$, und mit 6 Knoten $\equiv g$, aber zu hoch.

Wir haben aus dem Bisherigen gesehen, dass je höher eine Octave auf der Flöte angeblasen wird, desto höher die Töne dieser Octave erscheinen, und zwar desshalb, weil bei unveränderter Stelle der Embouchüre die schwingenden Aliquottheile immer kürzer, und also, da sich die Schwingungsknoten der Embouchüre immer mehr nähern, immer an einer höhern Stelle angeblasen werden, was den nämlichen Effect hervorbringt, als wenn ich an unserer Flöte in der ersten Octave die Embouchüre immer mehr gegen diese Grifflöcher herabrückte. Je mehr nämlich die Embouchüre von ihrem einen Ende entfernt wird, desto höher wird der Ton; und wäre das eine Ende offen, so würde sich die Erhöhung ganz so berechnen lassen, als ob ein Grifloch immer höher und höher gesetzt würde. Denn ich setze den Fall, die Flöte müsste um $\frac{2}{3}$ des Abstandes der Embouchüre vom offenen Ende verkürzt werden, und ich rückte die Embouchüre noch einmal so weit von ihrer ersten Stelle weg: so müssten alle 3 Theile, in welche ich mir den Theil zwischen dem Ende und der ersten Stelle der Embouchüre getheilt denken muss, noch einmal so gross werden, die erste Stelle des Tones müsste also um noch einmal $\frac{2}{3}$ hinaufrücken, oder der Ton und die Stelle, an welcher ich mir die Flöte als abgeschnitten denken müsste, werden in eben dem Verhältnisse hinaufrücken, als sich die Löcher vom Ende entfernen; und wenn wir die erste Stelle des Tons a, die zweite b nennen, die erste Stelle der Oeffnung, welcher der erste Ton a entspricht, α, die zweite Stelle des Griffloches β: so wer-

Digitized by Google

den $\alpha : \beta = a : b$ seyn. Bei unseren gedeckten Flöten, wo der Pfropf in seiner Stelle unverändert gegen das Ende der Flöte bleibt, während sich die Stellung der Embouchüre oder der Schwingungsknoten der Luftsäule verändert, wird sich, wegen der Reflexion der Wellen von dem Deckel der Pfeife, die Länge des Theils, um welchen das Loch von seiner ersten Stelle heraufrückt, verdoppeln, und wir müssen uns die Pfeife um eben so viel wachsend in einer derjenigen entgegengesetzten Richtung denken, nach welcher die Embouchüren aufwärts steigen. Die Wirkung der Welle wird sich also in eine mehrmal so grosse Masse und Richtung theilen, und desshalb wird auch die Verrückung des Tons aufwärts sich gleich $\frac{1}{2}$ der Entfernung der Flötenöffnungen von einander verhalten.

Nehmen wir die Längen der dem Ende der Flöte sich immer mehr und mehr in der Reihe 1. 2. 3. 4 nähernden Schwingungsknoten: des ersten nämlich in der Mitte liegenden Schwingungsknotens = 5,0, des zweiten = 2,5, des dritten = 1,64, und des vierten = 1,25; und vergleichen sie mit der Entfernung der Embouchüre vom Ende reducirt auf 5,0, die constant bleibend = 0,65 gedacht werden kann: so erhalten wir die Entfernung der Oeffnungen von einander nach der Reihe 0,65: 1,3: 1,981: 2,6, d. h. die Oeffnungen rücken in nahendem Verhältnisse 1. 2. 3. 4 auseinander gegen den Mittelpunct der Flöte.

Nennen wir solchergestalt die bekannte Verkürzung des Endes der Pfeife durch die Embouchüre $= a$: so erhalten wir für offene Pfeifen die Reihe a, $2a$, $3a$, $4a$... und für gedeckte $a. \frac{a}{2}. \frac{2a}{2}. \frac{3a}{2}. \ldots$ für jede Querflöte, woraus für unsern Fall, da die Querflöte offen durch die Embouchüre um 0,04448 verkürzt werden müsste, welche Verkürzung aber wegen dem Deckel = 0 wird, für die zweite ideale Verrückung der Embouchüre, oder eigentlich der Schwingungsknoten, also für die zweite Octave $= a = 0{,}04448$; $\frac{a}{2} = 0{,}02224$; $\frac{2a}{2} = 0{,}04448$;

Digitized by Google

$\frac{3a}{2} = 0{,}06672$; $\frac{4a}{2} = 0{,}08896$.... deren Differenz mit 1,00000 = 0,97776; 0,95552; 0,93318; 0,91104 ist. Vergleichen wir diese Zahlen mit den Tabellen unserer Saitenlängen: so erfahren wir, dass unsere Flöte bei der zweiten Octave sich um eine Grösse erhöhe, die um mehr als ein Komma tiefer ist, als der Weg vom *C* zu *Cis*; durch das Ueberblasen in die dritte Octave, wenn drei Schwingungsknoten Statt finden, um eine Stufe, die höher ist als *Cis*, tiefer als *Des*, etwa um ein Komma höher als das temperirte *Cis* = 0,9434 unserer Klavierinstrumente. Beim Erscheinen von 4 Schwingungsknoten endlich wird die Erhöhung unseres Instruments um ein Komma mehr betragen als *Des*, um nicht ganz 3 Kommata weniger als *D*. Beim Erscheinen von 5 Schwingungsknoten endlich wird die Erhöhung beinah um ein Komma niedriger seyn als *D* u. s. f.

Man hat den gewöhnlichen Querflöten an dem Ende des Kopfstücks eine konische Form gegeben, wodurch in dem grössern cylindrischen Kopfstücke die Verrückung der Schwingungsknoten regelmässiger vor sich geht und weniger merklich, wodurch zugleich im konischen Theile der Flöte die Grifflöcher weiter auseinander rücken und der Lage der Schwingungsknoten sowohl als der Finger bequemer werden.

Die Hauptbedingung bei allen Flöten ist jedoch, dass die Grifflöcher so nah als möglich an die Stelle gebracht werden, wo die Pfeife abgeschnitten gedacht werden muss, weil sich ausserdem die eintretenden Wellen oft einem Schwingungsknoten zu nahe rücken und seine Bildung stören, oder seinen Stand wankend und unsicher machen, wesshalb der Ton schwer anspricht, oder in eine andere Lage überspringt, oder, schwankend zwischen beiden, die Töne beider Lagen hören lässt. Zweitens, dass die Grifflöcher so gross als möglich gemacht werden, weil, je enger die Grifflöcher sind, desto langsamer und desto *verbildeter* die Wellen ein- und austreten, wodurch der Ton getrübt und seines Klanges beraubt wird. Selbst bei der

Digitized by Google

neuesten *Tromlitz*'ischen Flöte müsste die Oeffnung für das $\overline{e}$ höher hinaufgesetzt werden, weil der Finger nicht zur eigentlichen Stelle des Tones hinabreicht. Desshalb musste aber auch das Loch um eben so viel verkleinert werden, wodurch der Ton so gestört und dumpf geworden ist, dass gerade dadurch dieses $\overline{e}$ den allerschlechtesten Ton der Flöte bildet.

Wir schliessen hiermit diese flüchtige Skizze, die hinreichen wird, dem Leser von unseren Bemühungen eine Idee zu verschaffen, und Manches näher zu beleuchten auf einem Felde, wo sich der einzelne Beobachter bei jedem Schritte von aller Hülfe eines Vorgängers verlassen sieht und gezwungen ist, sich seine Wege selbst zu bahnen.

Zur Mineralogie und Metallurgie.

Untersuchung der Magdeburger, für Meteoreisen gehaltenen, Eisenmasse,

vom

Hofrath Fr. Stromeyer *).

In der Versammlung der Königl. Societät der Wissenschaften am 4. Mai legte Hr. Hofrath *Stromeyer* die vollständige chemische Untersuchung der unlängst bei Magdeburg entdeckten und für Meteoreisen gehaltenen Eisenmasse vor.

Diese Eisenmasse, deren Beachtung und Erhaltung wir Hrn. *Kote*, Lehrer an der Gewerbschule zu Magdeburg, vorzüglich zu verdanken haben, wurde im Ausgange des Sommers 1831 in der Nähe dieser Stadt, auf dem Wege nach dem Dorfe Olvenstedt zu, bei Gele-

*) Aus den *Götting. gel. Anz.* 1833. (den 6. Jun.) Stück 90 u. 91. S. 889—906., vom Herrn Verf. gefälligst für das Jahrbuch eingesandt.

Digitized by Google

genheit eines Chausseebrückenbaus, etwa 4 Fuss unter der Dammerde, gefunden. Das eigene Vorkommen derselben in mehreren einzelnen, nur wenige Schritte von einander entfernten Klumpen, in einer Gegend, wo wissentlich nie Eisenwerke gewesen sind, brachte Herrn *Kote* auf die Vermuthung, dass dieselbe wohl meteorischen Ursprunges seyn möchte. In dieser Meinung bestärkte ihn besonders der Umstand, dass wirklich am Ende des zehnten Jahrhunderts (im Jahr 998) das Niederfallen eines Meteores bei Magdeburg Statt gefunden hat. Es schien ihm daher auch nicht unmöglich, dass die gefundene Eisenmasse hiervon herrühren könne. Um indessen durch eine chemische Zergliederung derselben mehr Aufschluss über ihren wirklichen meteorischen Ursprung zu erhalten, übersandte derselbe an Hrn. Inspector *Apel* hierselbst eine Probe dieses Eisens mit dem Ersuchen, sie dem Hofr. *Stromeyer* mit der Bitte einzuhändigen, dieselbe einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Mit Vergnügen ist derselbe auch dieser Aufforderung nachgekommen, obgleich diese Eisenmasse ihrer physischen Beschaffenheit nach sich von allen bis jetzt bekannt gewordenen meteorischen Eisenmassen gänzlich verschieden zeigte, und dieselbe insbesondere in der Farbe, dem Gefüge und ihrem Zusammenhange mit manchen sogenannten Eisensauen ungemein viel Aehnlichkeit hatte, so dass es danach weit mehr Wahrscheinlichkeit erhielt, dass sie ebenfalls weiter nichts, als ein solches Hüttenproduct sey.

Die ersten Versuche, welche indessen mit dieser Eisenmasse vorgenommen wurden, gaben gleich so auffallende Verschiedenheiten in der Mischung derselben zu erkennen, dass dadurch der Verdacht, dass dieselbe nichts Anders als eine gewöhnliche Eisensau seyn möchte, sehr beseitigt wurde, und hingegen manche Gründe daraus hervorgingen, welche allerdings auf einen meteorischen Ursprung zu deuten schienen. Auf allen Fall aber zeigte sich das Verhalten dieser Eisenmasse so merkwürdig, dass, wenn sie auch nichts weiter als ein Hüt-

Digitized by Google

tenproduct seyn sollte, sie doch einer sorgfältigen Untersuchung nicht unwerth sey, und wohl zu Resultaten führen könne, die eine Veranlassung zu höchst unerwarteten Entdeckungen geben könnten.

Aus den vorläufigen, mit dieser Eisenmasse vorgenommenen, Versuchen ergab sich nämlich, dass dieselbe wirklich, gleich dem wahren Meteoreisen, Nickel und Kobalt enthalte, und auch Schwefel darin vorkomme. Ausserdem fand sich darin noch Kupfer, und, was besonders merkwürdig und unerwartet war, auch Molybdän in nicht unbedeutender Menge. Da dieses letztere Metall überhaupt auf unserer Erde höchst selten vorkommt, und bis jetzt nur in zwei Verbindungen, mit Schwefel im Molybdänglanz, und als Molybdänsäure mit Bleioxyd vereinigt in gelbem Bleierz, angetroffen worden ist: so wurde dadurch die Vermuthung eines meteorischen Ursprunges dieser Eisenmasse in der That sehr bestärkt. Dazu kam noch, dass dieses Eisen sich in Salpetersalzsäure vollständig auflöste, und nicht die geringste Spur von Graphit und Kieselerde hinterliess, wie solches bei allen regulinischen Eisenhüttenproducten der Fall ist. Auch fand beim Auflösen desselben, sowohl in der erwähnten Säure, als auch in reiner Salpetersäure, wie beim wahren Meteoreisen, eine Ausscheidung von Metallschüppchen Statt, die sich langsamer und schwieriger auflösten, als die übrige Masse.

Diese Thatsachen veranlassten daher auch anfangs den Hofr. *Stromeyer*, es nicht ganz unwahrscheinlich zu finden, dass diese Eisenmasse einen meteorischen Ursprung habe, und darauf gründete sich auch die von demselben bereits im vorigen Jahre der Königl. Societät gemachte Mittheilung über die Auffindung von Kupfer und Molybdän im Meteoreisen (*Gött. gel. Anz.* 1832. S. 761 auch *N. Jahrb.* Bd. IV. S. 439).

In wie weit indessen diese Vermuthung über den Ursprung dieser Eisenmasse begründet sey, konnte nur erst durch eine genauere Analyse derselben und durch eine sorgfältige Vergleichung ihrer Mischung mit der des

Digitized by Google

wirklichen Meteoreisens ausgemacht werden. Diese ist nun von dem Hofr. *Stromeyer* mit möglichster Umsicht angestellt worden, und er verfehlt daher nicht, nach deren Beendigung die Resultate derselben der Königl. Societät in dieser Abhandlung vorzulegen.

Da der ganze Vorrath der gefundenen Eisenmasse späterhin von Hrn. Inspector *Apel* durch Kauf erstanden wurde, so gab dieses dem Hofr. *Stromeyer* Gelegenheit, auch die physische Beschaffenheit derselben genauer zu untersuchen, als dieses an dem kleinen Stücke, welches ihm anfangs davon zu Gebote stand, möglich gewesen war, und er theilt daher zuvörderst eine nähere Angabe über die physische Beschaffenheit dieser Eisenmasse mit.

Die gesammte aufgefundene Eisenmasse bestand aus sechs einzelnen Klumpen von verschiedener Grösse, deren Gewicht zusammen, nach Hrn. *Kote's* Angabe, gegen 137 Pfund betrug, und von welchen das grösste Stück allein 57 Pfund und ein etwas kleineres gegen 40 Pfund wog. Die Klumpen waren platt gedrückt und mehr oder minder länglich rund geformt. Aeusserlich waren dieselben etwas oxydirt, und hin und wieder auch mit einer erdigen Kruste bedeckt. An den grösseren Stücken waren durchaus keine Spuren von Schlacken wahrzunehmen, aber an einigen der kleineren Stücke war die Metallmasse zum Theil äusserlich mit einer porösen Schlacke verwachsen. Auch waren mit der Eisenmasse zugleich einige gänzlich aus solcher Schlacke bestehende Stücke gefunden worden.

Die Eisenmasse selbst besass nicht die geringste Ductilität, liess sich durchaus nicht sägen, und nur unvollkommen und sehr schwierig etwas feilen. Sie besass aber einen nicht unbeträchtlichen Zusammenhang, und die Klumpen konnten nur mit grosser Mühe zerschlagen werden, indessen liessen sich kleinere Stücke davon mit eben der Leichtigkeit wie weisses Gusseisen zerschlagen, und im Mörser selbst zu einem gröblichen Pulver zerstossen. Fensterglas wurde nur sehr schwierig davon geritzt.

Digitized by Google

Auf dem frischen Bruche zeigt diese Eisenmasse ein schuppig-körniges Gefüge, einen ziemlich lebhaften Glanz und eine zinnweisse, stark ins Graue fallende Farbe. Indessen war das Gefüge derselben in den verschiedenen Stücken nicht durchgängig von völlig gleicher Beschaffenheit, und es liessen sich sehr gut zwei Abänderungen davon unterscheiden, die auch in der Farbe und in dem Zusammenhang etwas von einander verschieden waren, und ebenfalls auch in ihrer Mischung, wie die chemische Analyse derselben ausgewiesen hat, einige Verschiedenheiten zeigten. Von diesen besass die eine ein deutlich schuppiges, mehr grobkörniges Gefüge, eine grauere Farbe und einen stärkern Zusammenhang. Die andere dagegen war feinkörniger und undeutlich schuppig, hatte eine etwas hellere Farbe und besass eine grössere Sprödigkeit. Das specifische Gewicht der grobkörnigen Abänderung wurde bei $0^m,758$ Barometerstand und $21^\circ,5$ C. Temperatur $= 7,2182$ und das der feinkörnigen $= 7,3894$ gefunden.

Die Eisenmasse, besonders die grobkörnige Abänderung derselben, enthielt viel von einem Schwefelmetall eingemengt und war auch zum Theil sehr innig damit verwachsen, das im Aeussern dem Buntkupfererz ähnelte, und sich auch bei näherer Untersuchung vollkommen so wie dieses verhielt. Dasselbe kam im Innern der Masse sparsamer vor, und zeigte sich mehr nach Aussen zu, so dass an einzelnen Stellen derselben die äusseren Lagen fast gänzlich daraus bestanden.

Auch fanden sich im Innern der Eisenmasse an einigen Stücken höchst geringe Mengen von Haarkupfer eingewachsen, und ausserdem kam darin auch noch höchst sparsam vertheilt ein erdiges Fossil in sehr kleinen olivinartigen, etwas durchsichtigen, blassgelb gefärbten, rundlichen Körnern vor, dessen Menge jedoch zu gering war, um näher untersucht werden zu können. Da dasselbe übrigens sich auch in der Schlacke zeigte, so hat dessen genauere Bestimmung auch für diese Untersuchung wenigeren Werth.

In der Eisenmasse selbst bemerkte man auch noch viele kleine Höhlungen, zumal in der feinkörnigen Abän-

Digitized by Google

derung, die häufigst mit einem ochergelben, meist in zarten Blättchen krystallisirten, Fossil ausgekleidet waren, welches bei näherer Prüfung sich wie Eisenoxydhydrat verhielt, und wohl ohne Zweifel durch Einsaugen von Feuchtigkeit und Oxydation der Eisenmasse erst späterhin gebildet worden ist.

Was das allgemeine chemische Verhalten dieser Eisenmasse anbelangt, so fand zwischen beiden Abänderungen nur eine geringe Verschiedenheit Statt Vor dem Löthrohre kamen beide leicht in Fluss und verbrannten bei verstärktem Erhitzen unter Funkensprühen und Ausstossung eines schwachen, aber doch deutlich wahrnehmbaren, knoblauchartigen Geruches zu einem schwarzen Oxyde. Die feinkörnige Abänderung schmolz jedoch leichter als die grobkörnige und stiess auch beim Verbrennen einen etwas stärkern Knoblauchgeruch aus. Besonders lebhaft und unter fast eben so starkem Funkensprühen, als dieses beim Verbrennen einer Uhrfeder in Sauerstoffgase Statt findet, verbrannten beide Arten vor der *Marcet*'schen Lampe, wobei zugleich ein viel stärkerer Knoblauchgeruch wahrgenommen wurde.

Von den Säuren löste sowohl Salpetersalzsäure, als auch Salpetersäure beide Arten dieser Eisenmasse unter anfänglicher Ausscheidung von Schwefel vollständig auf, sobald nur reine schlackenfreie Stücke dazu angewandt worden waren. Beim Auflösen ganzer Stücke sonderten sich dabei anfangs, wie oben schon erwähnt, auch häufige Metallschüppchen aus, die der Einwirkung dieser Säuren länger widerstanden, sich zuletzt aber ebenfalls vollständig darin auflösten.

Die Auflösungen in beiden Säuren hatten ganz die Farbe von Eisenoxydsolutionen, waren vollkommen klar und trübten sich bei dem Verdünnen mit Wasser durchaus nicht. Schwefelwasserstoff fällte daraus einen sehr reichlichen hellbraunen Niederschlag, nach dessen Absetzung sich späterhin noch ein sparsamer gelber Niederschlag ausschied, worauf die Auflösung durch Schwefelwasserstoff

Digitized by Google

nicht im mindesten mehr verändert wurde. Der erste hellbraune Niederschlag, in einer kleinen gebogenen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, gab Schwefel aus, dem sehr geringe Mengen von Auripigment beigemengt waren, und hinterliess ein bräunlich-schwarz gefärbtes sprödes Schwefelmetall. Dieses löste sich in Salpetersäure mit Heftigkeit und unter Ausscheidung von reinem Schwefel auf. Die Auflösung hatte nur eine blassblaue Kupferfarbe und wurde beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt; eben so wenig brachte Salzsäure darin eine Trübung hervor. Mit Kali im Uebermaase gefällt, fiel reines Kupferoxyd nieder, und die rückständige, völlig farblose Flüssigkeit gab, nachdem sie etwas angesäuert worden war, mit Schwefelwasserstoff noch einen sehr reichlichen braunen Niederschlag. Blutlaugensalz brachte darin einen häufigen dunkelrothbraunen Niederschlag zuwege, und Zinnoxydulsolution einen blauen, sowie sie auch durch Zinn, Zink und Eisen, nachdem zuvor die Salpetersäure durch Erhitzen mit Salzsäure fortgeschafft war, blau gefärbt wurde. Dagegen hatte Ammoniak nicht die geringste Einwirkung mehr darauf und färbte auch die concentrirteste Auflösung nicht blau.

Der gelbe, durch Schwefelwasserstoff in der salpetersalzsauren Auflösung hinterher entstandene, Niederschlag, verhielt sich vollkommen wie Auripigment, und bestätigte daher den schon durch den knoblauchartigen Geruch beim Verbennen angezeigten Arsengehalt dieser Eisenmasse.

Die durch Schwefelwasserstoff von Kupfer, Molybdän und Arsen befreite Auflösung wurde nun, nachdem das Eisen zuvor wieder ins Maximum der Oxydation gebracht worden war, bis zur völligen Abscheidung desselben, unter den gehörigen Cautelen mit kohlensaurem Natron versetzt. Der entstandene Eisen-Niederschlag wurde noch feucht mit ätzendem Kali behandelt, und hierauf in Oxalsäure getragen, worin er sich vollständig auflöste. Die alkalische Auflösung trübte sich beim Neutralisiren mit Salpetersäure nicht, und erlitt auch in der Siedhitze nicht die

Digitized by Google

mindeste Fällung durch kohlensaures Ammoniak, gab aber mit salpetersaurem Kalk und essigsaurem Blei starke weisse Niederschläge, und mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag, die alle drei sich leicht in diluirter Salpetersäure wieder auflösten.

Die nach der Fällung des Eisens hinterbliebene, mit Salzsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit nahm beim Concentriren eine schwache kobaltrothe Farbe an. Mit Kali in der Wärme versetzt, entstand darin ein bräunlicher sich bald schmutzig grün färbender Niederschlag, den Oxalsäure in ein blassrosenrothes Pulver verwandelte. Ammoniak löste dasselbe, bis auf eine Spur Manganoxyd, nach und nach vollständig auf. Die Auflösung, welche anfangs eine braune Farbe hatte, nahm bald an der Luft eine prächtig dunkelrosenrothe Farbe an, und setzte nach einigen Tagen etwas oxalsaures Nickel ab.

Concentrirte Salzsäure griff beide Arten der Eisenmasse nur sehr langsam an, und löste auch nur einen Theil derselben unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas auf. Eine gleichzeitige Entbindung von Arsenwasserstoffgas oder Phosphorwasserstoffgas konnte dabei nicht bemerkt werden.

Der von der Salzsäure nicht aufgenommene Antheil hatte noch ein vollkommen metallisches Ansehen, und die Gestalt von kleinen schuppigen Körnern, die sehr spröde waren und sich sehr leicht zu feinen Schüppchen zerdrücken liessen. Wurde das Metall in ganzen Stücken der Einwirkung dieser Säure unterworfen, so zerfiel es dabei allmälig, so wie es theilweise von der Säure aufgenommen wurde, in solche schuppige Körner. Vor dem Löthrohre stiessen diese Körner einen sehr merkbaren Knoblauchgeruch aus, und oxydirten sich, ohne dabei in Fluss zu kommen. Salzsäure zeigte selbst beim stärksten Sieden nur wenig Wirkung darauf, aber Salpetersäure und Salpetersalzsäure nahmen sie leicht und vollständig ohne alle Ausscheidung von Schwefel auf. Die

Digitized by Google

salpetersaure Auflösung hatte eine rothbraune Farbe, wurde durch salzsauren Baryt kaum merkbar getrübt, gab aber mit essigsaurem Blei einen weissen, ziemlich bedeutenden Niederschlag, den diluirte Salpetersäure leicht wieder auflöste. Salpetersaures Silber brachte für sich keine Fällung darin zuwege, als aber Ammoniak vorsichtig blos bis zur Neutralisation hinzugefügt wurde, entstand ein gelber, etwas röthlicher Niederschlag. Zinnoxydulsolution fällte sie stark blau, und Schwefelwasserstoff schlug daraus blos Schwefelmolybdän mit etwas Auripigment nieder. Die durch Schwefelwasserstoff von Molybdän und Arsen befreite und nachgehends wieder gehörig oxydirte Auflösung gab mit kohlensaurem Natron nur einen geringen Eisenniederschlag, nach dessen Entfernung die rückständige Flüssigkeit durch Kali bläulich, durch Blutlaugensalz bläulich-grün, und durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak schwärzlich-braun gefällt wurde.

Die durch die concentrirte Salzsäure erhaltene Auflösung hatte, so lange sie noch warm war, eine schwach indigoblaue Farbe, die aber beim Erkalten grünlich wurde, und beim Verdünnen mit Wasser sich blass rosenroth färbte. Mit Salpetersäure in der Wärme versetzt, nahm sie die Farbe einer gesättigten Eisenoxydsolution an. Diese Auflösung gab mit Schwefelwasserstoff einen bräunlichen Niederschlag, der aus Schwefelkupfer bestand und nur Spuren von Schwefelmolybdän beigemengt enthielt. Die Alkalien verursachten darin sehr reichliche Niederschläge von Eisenoxydhydrat, dem weder arsensaures, noch phosphorsaures Eisenoxyd beigemengt war. Die durch Ammoniak gefällte Auflösung erschien nach Absetzung des Eisenoxydhydrats ultramarinblau. Wurde das Kupfer aus dieser salzsauren Auflösung erst durch Schwefelwasserstoff entfernt, und dann das Eisen durch kohlensaures Natron gefällt, so schlug schwefelwasserstoffsaures Ammoniak aus der hinterbliebenen Auflösung noch Kobalt nieder.

Zur Ausmittelung eines in dieser Eisenmasse etwa

Digitized by Google

vorkommenden Kohlenstoffgehaltes wurde trocknes Chlorgas über dieselbe in der Glühhitze so lange geleitet, bis kein Chloreisen mehr entwickelt wurde. Als hierauf der aus Chlorkobalt und Chlornickel bestehende Rückstand in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgelöst wurde, hinterliessen beide Arten geringe Mengen von Kohle und Kieselerde, wie solches auch bei der Behandlung des wirklichen Meteoreisens mit Chlor Statt findet.

Ausser Molybdän, Kobalt, Nickel, Kupfer und Schwefel, welche schon durch die ersten vorläufigen Versuche in dieser Eisenmasse aufgefunden worden sind, enthält also diesen Versuchen zufolge die Magdeburger Eisenmasse noch Arsen, Mangan, Silicium, Phosphor und Kohle.

Silber, welches nach einem von Hrn. Bergrath *Wehrle* in Chemnitz angestellten pyrochemischen Versuch auch in derselben enthalten seyn soll, hat der Hofr. *Stromeyer* in der reinen Eisenmasse selbst durchaus nicht auffinden können; aber wohl kömmt nach ihm in dem derselben beigemengten Buntkupfererz eine sehr geringe Menge Schwefelsilber aufgelöst vor.

Nachdem nun durch diese Versuche die Mischung dieser Eisenmasse im Allgemeinen ermittelt worden war, sind auch noch beide Abänderungen derselben von dem Hofr. *Stromeyer* einer genauen quantitativen Analyse unterworfen worden, um nicht nur das Verhältniss der darin aufgefundenen Bestandtheile genauer kennen zu lernen, und auch über die Art, wie dieselben darin verbunden sind, mehr Aufschluss zu erhalten, sondern dadurch erst vollends in den Stand gesetzt zu werden, ein sicheres Urtheil über den wahren Ursprung dieser Eisenmasse fällen zu können.

Dieser Analyse zufolge sind nun in 100 Theilen dieser Eisenmasse enthalten:

Digitized by Google

	a) in der grobkörnigen Abänderung.	b) in der feinkörnigen Abänderung.
Eisen	76,77	74,60
Molybdän	9,97	10,19
Kupfer	3,40	4,32
Kobalt	3,25	3,07
Nickel	1,15	1,28
Mangan	0,02	0,01
Arsen	1,40	2,47
Silicium	0,35	0,39
Phosphor	1,25	2,27
Schwefel	2,06	0,92
Kohle	0,38	0,48
	100,00	100,00

Aus dieser Untersuchung erhellt demnach, dass die Magdeburger Eisenmasse zwar alle charakteristischen Bestandtheile des Meteoreisens enthält, sich aber in ihrer Mischung doch sehr wesentlich von den bisher bekannt gewordenen und untersuchten Meteoreisenmassen unterscheidet. Besonders weicht sie darin von denselben ab:

1) dass sie ausser den Substanzen, welche sie mit dem Meteoreisen gemein hat, noch Molybdän und Arsen enthält, zwei Metalle, welche bis jetzt weder in einer der bekannten meteorischen Eisenmassen, noch in irgend einem der vielen in neueren Zeiten gefallenen Meteorsteinen angetroffen worden sind; denn das Vorkommen des Arsens in der Achener Eisenmasse kann auf keine Weise hier in Betracht gezogen werden, weil diese Eisenmasse sich in ihrer Zusammensetzung von dem Meteoreisen zu sehr entfernt, als dass sie für ein meteorisches Erzeugniss angesehen werden kann;

2) dass die das Meteoreisen besonders auszeichnenden Bestandtheile, das Nickel und Kobalt, in derselben nicht nur in viel geringerer Menge, als im Meteoreisen enthalten sind, sondern, was sicherlich besonders beachtenswerth ist, sich auch in einem ganz andern und gewissermassen umgekehrten Verhältnisse darin befinden. Im Meteoreisen beträgt nämlich, den Untersuchungen des Hofr. *Stromeyer* zufolge, der Nickel- und Kobaltgehalt nie unter 10 Procent, und davon kommen auf das

Digitized by Google

Kobalt höchstens 1,5; dagegen in dem Magdeburger Eisen der Gehalt beider Metalle nicht viel über 4 Procent steigt, und von diesen allein 3 Procent in Kobalt bestehen;

3) darf es auch wohl noch als ein wesentlicher Unterschied in der chemischen Constitution dieser Eisenmasse von der des Meteoreisens mit angeführt werden, dass, anstatt des im Meteoreisen vorkommenden Magnetkieses, in derselben Buntkupfererz, zugleich mit geringen Mengen Haarkupfer, eingemengt enthalten ist, und dass sich in dem Buntkupfererze derselben Schwefelsilber, wenn auch nur in höchst geringer Menge, findet, welches bis jetzt ebenfalls in dem Meteoreisen und den Meteorsteinen noch nicht angetroffen worden ist.

Bei der grossen Uebereinstimmung, welche in der Mischung aller bis jetzt aufgefundenen meteorischen Eisenmassen wahrgenommen worden ist, machen daher die eben angeführten Thatsachen es allerdings sehr zweifelhaft, dass die Magdeburger Eisenmasse meteorischen Ursprungs ist. Indessen möchte es denselben zufolge auch eben so sehr sein grosses Bedenken haben, dieselbe nun ohne weitere Beweise für ein Hüttenproduct zu erklären.

Der Arsengehalt derselben scheint freilich für eine solche Annahme zu sprechen, weil dessen Vorkommen in Eisenhüttenproducten nichts seltenes ist, und dieses Metall gerade am meisten den meteorischen Ursprung des Magdeburger Eisen mit zweifelhaft macht; zumal da es nach den angeführten Versuchen sehr wahrscheinlich wird, dass dieses Metall in derselben gerade an Kobalt und Nickel gebunden ist.

Eben so könnte der nicht unbedeutende Gehalt derselben an Phosphor, einer Substanz, welche in fast allen Eisenhüttenproducten angetroffen wird, als ein trifftiger Grund für diese Meinung angeführt werden. Da indessen neuerdings von *Berzelius* auch in dem kürzlich bei Bohumelitz in Böhmen entdeckten Meteoreisen Phosphor aufgefunden worden ist, und derselbe nach neueren Versuchen des Hofr. *Stromeyer* auch in einigen anderen Meteoreisenarten, als dem Meteoreisen von Buenos Ayres und Gotha,

Digitized by Google

vorkommt, so entscheidet ebenfalls dessen Vorhandenseyn hierüber nichts.

Dass übrigens die Magdeburger Eisenmasse eine Schmelzung durch Ofenfeuer erlitten hat, ist unverkennbar. Dieses wird nicht nur schon durch die äussere Gestalt der einzelnen Klumpen derselben und durch die Höhlungen, welche sich im Innern derselben befinden, erwiesen, sondern vollends durch die mit derselben zugleich gefundenen und selbst mit der Eisenmasse zum Theil verwachsenen Schlacken ausser Zweifel gesetzt. Hieraus lässt sich indessen eben so wenig folgern, dass sie ein Hüttenproduct ist; denn es wäre ja immerhin möglich, dass diese Schmelzung erst späterhin damit vorgenommen worden sey, wie dieses mit dem Meteoreisen von Bitburg geschehen ist. Wenigstens macht es die Beschaffenheit der erwähnten Schlacken nicht unwahrscheinlich, dass die Schmelzung dieser Eisenmasse an dem Orte, wo sie gefunden worden ist, auch Statt gefunden hat, und hier haben wissentlich Hüttenwerke niemals existirt.

Nach einer unter den Augen des Hofr. *Stromeyer* angestellten Analyse der mit der Eisenmasse zugleich gefundenen Schlacken, welche durch Hrn. *Becker* aus Essen, einem sehr eifrigen jungen Chemiker, der mit dem besten Erfolge sich unter dessen Leitung des Studiums der Chemie bei uns beflissen hat, ausgeführt worden ist, enthalten dieselben, alle die auch in der Eisenmasse selbst vorkommenden Metalle, und es ist daher auch nicht zu bezweifeln, dass dieselben wirklich von der Schmelzung dieser Eisenmasse herrühren.

Am merkwürdigsten und auch am schwierigsten zu erklären, bleibt immer der grosse Gehalt an Molybdän in dieser Eisenmasse, und dieser ist es auch, welcher der Annahme, dass dieselbe ein Hüttenproduct sey, am meisten entgegen ist.

Wenigstens ist bis jetzt keine Eisen- oder Kupfermine bekannt geworden, welche Molybdän enthält, und eben so wenig hat man auch in irgend einem Hüttenproducte derselben Anzeigen dieses Metalls gefunden. Auch

Digitized by Google

alle Versuche, welche von dem Hofr. *Stromeyer* zur Entdeckung eines etwanigen Molybdängehalts in Eisenhüttenproducten mit mehreren derselben, sowohl von Eisen- als auch von Kupferschmelzprozessen, angestellt worden sind, haben ihn ebenfalls nicht die geringste Spur dieses Metalles darin auffinden lassen.

Indessen ist derselbe doch so glücklich gewesen, dieses Metall in einer andern problematischen Eisenmasse zu entdecken, welche ihm von Herrn Hofrath *Hausmann* mitgetheilt worden ist, und die dieser von Herrn Hüttenschreiber *Koch* zu Grünenplan erhalten hatte.

Diese angeblich unweit der rothen Hütte auf dem Harz gefundene Eisenmasse zeigte in ihrer Zusammensetzung eine überraschende Uebereinstimmung mit dem Magdeburger Eisen, indem sie ausser Molybdän auch zugleich Kobalt, Nickel, Kupfer, Arsen, Phosphor und Schwefel enthielt. Dabei besass sie auch eine auffallende Aehnlichkeit in ihrer physischen Beschaffenheit mit der feinkörnigen Abänderung der Magdeburger Eisenmasse, und kam auch darin mit ihr überein, dass die Höhlungen in derselben mit krystallisirtem Eisenoxydhydrat ausgekleidet waren. Buntkupfererz war aber nicht darin zu bemerken.

Um auch das Mischungsverhältniss dieser Eisenmasse genauer kennen zu lernen, wurde von dem beim hiesigen königlichen chemischen Laboratorio angestellten Präparateur, Herrn *Wiggers*, dessen Gewandtheit in chemischen Untersuchungen schon aus seiner Preisschrift über das Mutterkorn vortheilhaft bekannt, eine genaue Analyse derselben nach eben dem Verfahren, welches von dem Hofr. *Stromeyer* bei der Zergliederung der Magdeburger Eisenmasse befolgt worden ist, vorgenommen.

Dieser von Herrn *Wiggers* angestellten Analyse zu Folge besteht diese problematische Eisenmasse in 100 Theilen aus:

Digitized by Google

Eisen	81,14
Molybdän	1,08
Kupfer	7,69
Kobalt nebst einer sehr geringen Menge Nickel	2,40
Mangan	0,14
Arsen	1,82
Silicium	1,94
Calcium	0,29
Phosphor	0,81
Schwefel	0,62
Kohle	0,69
	98,62

Obgleich diese Eisenmasse in der Nähe der rothen Hütte gefunden worden ist, so lässt sich doch daraus noch keineswegs mit Sicherheit folgern, dass sie ein Hüttenproduct sey, zumal da sie in ihrer Mischung, wie auch im Aeussern von den Hüttenproducten dieser Eisenhütte gänzlich verschieden zu seyn scheint. Der Umstand aber, dass sie beim Auflösen in Säuren Graphit und Kieselerde ausgiebt, macht doch solches sehr wahrscheinlich. Sollte sich daher diese Vermuthung noch anderweitig bestätigen, so würde dadurch nicht nur das Vorkommen von Molybdän in gewissen Eisenhüttenproducten erwiesen werden, sondern auch die Meinung, dass die Magdeburger Eisenmasse ein Hüttenproduct dieser Art sey, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalten.

Weitere Untersuchungen können indessen hierüber nur erst völlig entscheiden. Auf allen Fall ist aber die Auffindung des Molybdäns in diesen problematischen Eisenmassen eine höchst interessante Thatsache, welche, wenn sich diese Eisenmassen wirklich als Hüttenproducte erweisen sollten, mit Gewissheit vermuthen lässt, dass dieses so seltene Metall noch in uns bisher unbekannten Verbindungen vorkommen muss, oder sich in einigen Minern so verlarvt und in so geringer Menge befindet, dass es erst beim Ausschmelzen solcher Miner gleich dem Titan in den davon fallendem Hüttenproducten ausgeschieden und angehäuft wird. Besonders möchte dasselbe in manchen Kupferminern zu suchen seyn, weil so-

Digitized by Google

wohl die bei der rothen Hütte gefundene Eisenmasse, als auch die Magdeburger am meisten den beim Kupferschmelzen vorkommenden Hüttenproducten ähneln. Einige vorläufige Versuche mit den Mannsfelder Kupfermainern haben indessen dem Hofr. *Stromeyer* keine Anzeigen von Molybdän darin erkennen lassen.

Notizen.

1. *Einige Bemerkungen über die Aqua Binelli*, von *Schweigger-Seidel*.

Dieses Geheim-Mittel, welches in neuerer Zeit, von Herrn Geh. Rath und Ritter *von Gräfe* im Jahr 1831, bei seiner Rückkehr von seiner letzten Reise nach Italien, von Neapel nach Berlin gebracht, auch in Norddeutschland Aufmerksamkeit erregt hat, und seit dieser Zeit Gegenstand mannigfacher Verhandlungen in medicinischen, zum Theil auch pharmaceutischen Zeitschriften und sogar in einigen politischen Tageblättern geworden, ist schon seit längerer Zeit als ausgezeichnetes blutstillendes Mittel in Europa bekannt, obwohl es bis dahin die Grenzen Italiens kaum überschritten zu haben scheint. Dem Entdecker, dem aus dem Piemontesischen gebürtigen, im Jahr 1827 indess bereits verstorbenen, Dr. *Fedele Binelli*, wurde der Verkauf seines Geheimmittels gestattet, nachdem von der Königl. Akademie zu Turin und von einer ärztlichen Commission zu Neapel die angebliche Wirksamkeit desselben geprüft worden, und die Resultate dieser Prüfung über Erwartung günstig ausgefallen waren. *Binelli* vererbte sein Geheimniss an die HH. *Gaetano Pironti* und *Andrea Ferrara*; eine wiederholte Prüfung der Sanitäts-Commission des neapolitanischen Reiches bestätigte die Uebereinstimmung des von denselben dargestellten Präparates mit dem *Binelli*'schen Wasser, in Folge dessen dem fernern Verkaufe dieses,

Digitized by Google

angeblich durch vielfache Erfahrungen bewährten Heilmittels kein Hinderniss entgegengesetzt wurde. Unter dem Namen der *Aqua balsamica arterialis Binellis* ist dieses Mittel gegenwärtig in der Wohnung des Dr. *G. Pironti* zu Neapel (Strasse *Montoliveto* Nr. 75 eine Treppe) die Unze zu 4 Carlini *) fortwährend zu erhalten. (Vgl. *Buchner's* Repertorium 1833. Bd. XLIV. Hft. 1. und daraus in *Kleinert's* Repertorium Dec. 1832. S. 152.)

Die *Aqua balsamica Binelli* wirkt angeblich bei Wunden ausserordentlich schnell, beugt der Entzündung und dem Brande vor und befördert die Heilung; sie erweist sich bei Bluthusten activer und passiver Natur, bei Blutbrechen und Mutterblutflüssen, sowohl in Folge der Menstruation, als der Geburt, oder eines Abortus, ungemein dienlich. — Am besten wird sie für sich, ohne anderweitige Zusätze, angewandt; äusserlich alle 6 Stunden damit befeuchtete Charpie aufgelegt; bei Mutterblutflüssen innerlich 1 Unze aller 3 Stunden und äusserlich täglich 2 — 3 Injectionen des Wassers und Tamponade mit davon getränkter Charpie; bei Amenorrhoe täglich zweimal eine Unze innerlich; dieselbe Dosis aller drei Stunden bei Blutbrechen, eine längere Zeit fortdaurend gereicht; ähnliche Dosen leisten beim Blutharnen und zur Verhütung eines drohenden Abortus Wünschenswerthes; gegen Nasenbluten werden Einspritzungen und Tamponade angewandt.

Dem Herrn Geh. Rath *von Gräfe* waren beinah an das Wunderbare grenzende Wirkungen dieses Mittels mitgetheilt worden. Von solchen Beispielen ungemein günstigen Erfolgs in unzähligen, zum Theil auch veröffentlichten, Fällen wird es genügen, nur folgende beide (nach *Kleinert's* Repertorium a. a. O. S. 153.) als zu unserm Zweck ausreichend, hier hervorzuheben. Der Ritter *la Grua* ward an der *Arteria cruralis* verwundet und es hatte sich bereits ein gangränoser Thrombus gebildet, der sich nach der Anwendung des *Aqua Binelli* bald löste, worauf der Patient genas. Der französische General *Monier* hatte ei-

*) Ein Carlino entspricht beinahe 5 Sgr. Pr. C.

Digitized by Google

nen Schuss durch die rechte Carotis und den Schlund erhalten, in Folge dessen sich bereits Gangrän ausgebildet hatte; durch die *Aqua Binelli*, als Getränk und als Gurgelmittel angewandt, in die Wunde injicirt und mit Compressen aufgelegt, wurde der Kranke bald geheilt. Nich minder überraschend und glücklich fielen die Versuche mit Thieren aus, denen bedeutende Arterien, die *Arteria cruralis*, die *Carotis* u. s. w. durchschnitten worden.

Die im klinischen Institute für Chirurgie und Augenheilkunde zu Berlin unter den Augen des Hrn. Geh. R. *von Gräfe* zuerst an Thieren, späterhin auch an Menschen unternommenen Versuche fielen ebenfalls überraschend aus und schienen dem grossen Rufe des *Binelli*'schen Arcanums, als eines ungewöhnlich kräftigen blutstillenden Mittels, im hohen Grade zu entsprechen. Und bei diesen kräftigen Wirkungen schien das *Binelli*'sche Wasser noch den überwiegenden Vorzug vor allen übrigen Stypticis, aus dem Mineralreiche, wie aus dem Pflanzenreiche, zu besitzen, keine einzige jener nachtheiligen Nebenwirkungen zu erregen, mit welchen der Arzt so oft bei jenen zu kämpfen hat; vielmehr erschien die Wirkung desselben eben so mild als kräftig, ohne sichtbare materielle Veränderung der organischen Substanz, scheinbar rein dynamisch zu seyn, wie man sich auszudrücken pflegt. Nur der hohe Preis desselben, indem 1 Pfd. in Berlin auf 20 Rthlr. zu stehen kam, stand der allgemeinern Anwendung desselben entgegen, und der dadurch angeregte Wunsch, durch Erforschung der wahren Natur und Zusammensetzung dieses problematischen, scheinbar so trefflichen, Heilmittels in den Stand gesetzt zu werden, dasselbe nachbilden zu können, erhöhte natürlich um so mehr noch das Interesse, welches eine genaue chemische Aualyse desselben ohnehin schon für Wissenschaft und Kunst des Arztes in Anspruch nahm.

In der That zeigte dieses Wasser übrigens wenig auffallende Eigenschaften. Farblos und wasserklar, vollkommen durchsichtig, von nicht besonders ausgezeichnetem, etwas empyrenmatischen Geschmack, aber ziemlich auffallendem empyreumatischen Geruche, schien die *Aqua*

Digitized by Google

Binelli weder eine Säure, noch irgend einen bekannten, organischen oder mineralischen Bestandtheil zu enthalten, von welchem sich die blutstillende Wirkung desselben hätte ableiten lassen. *Berzelius* erklärte in einem Briefe an Herrn Geh. Rath *von Gräfe* (d. d. den 24. April 1832): dass ein eigenthümlicher, flüchtiger, ihm bis dahin noch nie vorgekommener Körper, dessen Abscheidung ihm nicht gelungen, darin enthalten, und dass es zwar im Geruche dem Dippel'schen Oel einigermassen ähnlich sey, auch Spuren von Ammoniak enthalte, aber wesentlich davon sich dadurch unterscheide, dass es an der Luft sich nicht bräune, wie das thierische Brenzöl; indess könne das *Binelli*'sche Wasser möglicherweise ein aus thierischen Stoffen bereitetes Pyritonid seyn (vgl. *von Gräfe's* und *von Walther's Journal für Chirurgie und Augenheilkunde* Bd. XVII. Hft. 4. S. 650, und daraus in den *Annalen der Pharmacie* Bd. V. Hft. 2. S. 230). Herr Professor *Lindes* fand, ausser ein wenig Kalk, ebenfalls weder eine Spur von Säuren, noch von fixen oder flüchtigen Alkalien, oder anderen Mineralstoffen darin. Indess wurde die salpetersaure Silberlösung davon anfangs weisslich getrübt und bald darauf schwärzlich gefärbt durch reducirtes Silber, wie aus der vollkommenen Löslichkeit des Niederschlags in Salpetersäure hervorzugehen schien. Aehnlich verhielt sich die mit Wasser verdünnte *Aqua empyreumatica*, ein altes Mittel, welches seit einigen Jahren wiederum mit günstigem Erfolge versuchsweis angewandt worden, und dessen auch *Reichenbach* in seiner Abhandlung über das Kreosot (vgl. N. Jahrb. Bd. VII. S. 17.) gedenkt; in der That scheint Herr Professor *Lindes* geneigt, beide Präparate im Wesentlichen für ident zu halten. (Berl. Jahrb. der Pharm. XXXII. 221—225.)

Eine gleiche Ansicht scheint den Herrn Apotheker *Reusch* in Königsberg geleitet zu haben, welcher die *Aqua Binelli* durch vorsichtige und anhaltende Destillation des, im Ueberschusse mit *ätzenden* Kalk vermischten, Holz-

Digitized by Google

essigs, mithin fast eben so wie die *Aqua empyreumatica*, bereiten lehrte. Gegen diese in politische Tageblätter übergegangene Angabe erklärten sich die Herren Apotheker *Hummel* und *Jänicke* in Berlin, denen angeblich gelungen, die wahre Zusammensetzung des *Aqua Binelli* zu ermitteln und ein derselben ganz ähnliches Präparat darzustellen, welches sie mit dem Namen *Liquor haemostaticus* bezeichnet und der höchsten Medicinal-Behörde zur Prüfung vorgelegt hatten. Eines gleichen Erfolges rühmte sich der Königl. Hof-Lieferant, Herr *Stegemann*, welcher gleichfalls sein Präparat der bezeichneten hohen Behörde zur Prüfung übergeben hat Indessen hielten es diese Herren auf ihrem mercantilisch-speculativen Standpuncte für angemessen, gleich dem italienischen Arkanisten, aus Zusammensetzung und Bereitungsart ihrer Präparate ein Geheimniss zu machen, was allerdings etwas befremdlich erscheinen musste zu einer Zeit, wo das Problem bereits wissenschaftlich gelöst und diese Lösung auch schon öffentlich besprochen worden war. Denn die Mittheilungen, welche Herr Dr. *Reichenbach* im vergangenen Jahre der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wien von dem neuen, in den Producten der trockenen Destillation organischer Körper von ihm entdeckten, merkwürdigen Principe, dem Kreosot, gemacht hatte, und die vorläufigen Notizen, welche unmittelbar nachher in vorliegender Zeitschrift und in *Poggendorff's* Annalen darüber publicirt wurden, liessen in diesem, den Eiweissstoff Gerinnen machenden, Principe der Empyreumatica mit grössester Wahrscheinlichkeit den blutstillenden Bestandtheil der *Aqua Binelli* vermuthen. Wahr ist es, dass Herr Dr. *Reichenbach* dieses Geheimmittel nicht einmal gekannt und auf die blutstillende Wirkung des Kreosots kein besonderes Gewicht gelegt hat. Aber je umfassender der Gesichtspunct, von welchem aus dieser scharfsinnige, gewandte und unermüdliche Forscher seine Untersuchungen begonnen, je unbefangener er dabei zu Werke ging, um so verdienstlicher sind dessen Bemühungen, um so bedeutungsvoller die erhaltenen Resultate.

Digitized by Google

Und die Entdeckung des Kreosots bildet in der That nur ein Blatt in dem schönen Ehrenkranze, welchen dieser treffliche Forscher sich zu flechten schon seit Jahren begonnen hat und noch immer zu flechten fortfährt, durch Lösung einer der schwierigsten Fragen auf dem Gebiete der Chemie, der Enträthselung der Natur und Zusammensetzung der Producte der trockenen Destillation organischer Körper.

Der Unterzeichnete war gewiss nicht der Einzige, dem es, nach Allem, was ihm von der *Aqua Binelli* vor Augen und Ohren gekommen, gleich anfangs sehr wahrscheinlich wurde, dass sie wesentlich nur eine wässerige Kreosotlösung sey. Erst vor Kurzem wurde er indess durch die zuvorkommende Güte des Herrn Geh. Rath *von Gräfe* in den Stand gesetzt, eine kleine Portion so eben aus Neapel angelangten *Binelli*-Wassers einer vergleichenden chemischen Prüfung unterwerfen und sich nunmehr von der Uebereinstimmung desselben mit schwachem Kreosotwasser auch auf directem Wege vollständig überzeugen zu können.

Das erhaltene Wasser war ganz farblos, vollkommen wasserklar und durchsichtig; sein specifisches Gewicht kaum bemerkbar grösser als das destillirten Wassers. Indess hat ein Antheil desselben, der seit länger als vier Wochen in einem, wohl das Sechzehnfache fassenden, häufig geöffneten Krystallglase dem gewöhnlichen Tageslicht ausgetzt gestanden, eine zwar schwache, aber dennoch deutlich erkennbare gelbliche Färbung angenommen und erscheint durch äusserst zarte und kleine, kaum erkennbare Flöckchen getrübt. Die nach gewöhnlicher Weise bereitete *Aqua empyreumatica* bräunt und trübt sich aber ungleich schneller und in ungleich höherem Grade. Durch reichlichen Ueberschuss von Kalk und gehörige Vorsicht bei der Destillation lässt sich diess indess vielleicht auch beseitigen.

Der *Geruch* ist schwierig genau zu beschreiben; er ist durchdringend rauchartig, aber gewissermassen ätherisch verfeinert. In einiger Entfernung erinnert er bald gewissermassen an Bibergeil, bald mehr an Juchten. Na-

Digitized by Google

mentlich schien es mir, als stimme er mit dem Geruch der obsoleten, durch Destillation von Glanzruss mit Wasser erhaltenen, *Aqua fuliginis* besonders sehr nah überein. Der Geruch des rectificirten Holzessigs erscheint, wahrscheinlich durch den Essiggeruch, etwas anders modificirt. *Dippel's* Oel in grosser Verdünnung besitzt allerdings einen ähnlichen, aber, wie mir schien, doch keinesweges ganz übereinstimmenden Geruch. Jedenfalls macht der Geruch des *Binelli*-Wassers die empyreumatische Natur desselben unverkennbar. Auch durch längeres Stehen an der Luft scheint der Geruch des Wassers nicht auffallend geschwächt zu werden.

Noch schwerer zu beschreiben ist der nicht ausgezeichnete *Geschmack* des Wassers. Es erregt weniger eine brennende, als vielmehr eine sehr schwach schrumpfende, trocknende, einigermassen kratzende Empfindung, besonders auf der Zunge und im Gaumen, zunächst dem Rachen. Sodann entwickelt sich ein deutlich rauchartiger, hintennach süsslicher Geschmack, welcher zugleich einen kaum merklich bitterlichen Beigeschmack zu besitzen schien. Obwohl der Geschmack im Ganzen nur schwach ist, so scheint er dennoch verhältnissmässig sehr anhaltend zu seyn.

Uebrigens wirkte das Wasser weder auf die gewöhnlichen *Reagenzpapiere*, noch war ich im Stand auch nur die geringste Spur eines mineralischen Bestandtheiles darin nachzuweisen; selbst in dem durch Eindampfen concentrirten Wasser suchte ich vergeblich nach Kalk, und eben so wenig gelang es mir, die geringste Spur von Ammoniak mit einiger Sicherheit darin zu entdecken. Das Wasser verdampfte vielmehr vollständig, ohne Spuren von Krystallisation, hinterliess aber einen bräunlichen Fleck, der beim stärkeren Erhitzen, unter Entwickelung eines, von dem Geruche des Wassers wenig verschiedenen, empyreumatischen Geruches, sich verdunkelte und zum Theile mit einem indigblauen, pfauenschweifartigen Schimmer sich überzog. Die vollständige Einäscherung, oder vielmehr

Digitized by Google

Verflüchtigung, schien, im Porcellantiegel, auf der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, sich nicht wohl bewerkstelligen zu lassen.

Durch Sättigung des Wassers mit *Glaubersalz*, so wie mit *Chlorkalium*, mit *Chlorcalcium* u. dgl. blieb es unverändert, und es gelang dadurch nicht, ölige Tropfen daraus abzusondern. — Vom *Chlorgase* wurde es auf der Stelle getrübt und gelb gefärbt; aber eine Abscheidung öliger Tropfen war auch hierbei, wenigstens nicht deutlich, wahrzunehmen. — Mit *Gummiwasser* vermischt, zeigte sich erst nach einigen Tagen eine undeutliche Trübung. — Concentrirte *Schwefelsäure* und *rauchende Salpetersäure* bewirkten keine auffallende Veränderung. — *Bleizuckerlösung* erzeugte in den ersten 24 Stunden keine Trübung, späterhin erst eine kaum merkliche. — *Salpetersaure Silberlösung* bewirkte anfänglich eine schwache bräunliche, bald schwarz werdende Trübung. Alkohol färbte sich mit dem durch Decantiren getrennten Niederschlage schwach pfirsischblüthroth, ins Violette ziehend; der Niederschlag nahm, auf Papier gerieben und geglättet, Silberglanz an, und löste sich vollständig in Salpetersäure. — *Eisenchlorid*-Lösung wurde von dem Wasser auf der Stelle röthlichbraungelb gefärbt; der bald nachher sich absetzende gelbbraune Niederschlag löste sich in Alkohol vollständig mit klarer dunkelweingelber Farbe wieder auf. — *Salpetersaure Quecksilberoxydlösung* (Quecksilberoxydulhaltig, wie ich späterhin bemerkte) wurde von wenigen Tropfen *Aqua Binelli* gelb, nach Zusatz von einigen Tropfen mehr und Erhitzen, anfangs braunröthlich gefärbt, bald nachher trübte sich die Flüssigkeit; der nach 24 Stunden abgesetzte weissliche Niederschlag löste sich nicht ganz in Alkohol auf, und Salzsäure erzeugte in der Lösung einen weisslichen flockigen Niederschlag. — *Platinlösung* überzog sich ganz allmälig mit einem schillernden Häutchen, ebenso die Wände des Schälchens; diese Häutchen schienen sich im Alkohol fast vollständig wieder zu lösen. — *Goldlösung* wurde zwar langsam, aber dennoch ungleich rascher niedergeschlagen, besonders auf der Oberfläche und an den Wän-

Digitized by Google

den des Gefässes; der Absatz war bräunlichgelb und schien Alkohol etwas gelblich zu färben; der Rückstand bestand aus reducirtem Golde. — *Schwefelsaure Kupferlösung* schien ganz allmälig grünlich getrübt zu werden. — Mit Wasser verdünnte Lösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak* wurde allmälig missfarbig, schmutzig grünlich, mit einem Stich ins Purpurrothe, während sich kaum merkliche Flöckchen von braunrother Farbe abzuscheiden schienen *). — In der Lösung von *einfach chromsaurem Kali* erzeugte sich allmälig ein brauner Niederschlag, während die gelbe Farbe der Flüssigkeit einen grünlichen Schein annahm. — Eine bis zur Durchsichtigkeit verdünnte alkalische Lösung des *grünen mangansauren Kali's* wurde von dem *Binelli*-Wasser verhältnissmässig stark und rasch entfärbt, während sich aus der bräunlichgelben Flüssigkeit, bis fast zur Farblosigkeit, ein brauner Niederschlag absetzte, welcher, mit Wasser abgespült, an Alkohol nichts Lösliches abzugeben schien und wahrscheinlich blos aus Manganhyperoxydhydrat bestand.

Die baldige Erschöpfung meines kleinen Vorrathes verhinderte mich, diese Versuche noch weiter auszudehnen und in mehreren Puncten zu vervollständigen. Vergleichen wir die angeführten Resultate indess mit dem Bd. VI. S. 130 beschriebenen Verhalten des Kreosotwassers, d. i. der wässerigen Auflösung des Kreosots: so kann uns die wesentliche Uebereinstimmung beider Wässer kaum zweifelhaft erscheinen. Zwar stossen wir auf einige Verschiedenheiten, die indess leicht aus einem geringern Kreosotgehalte des *Binelli*-Wassers und besonders daraus sich erklären lassen, dass unser Vorrath nicht ausreichte, um es in gehörigem Ueberschuss auf die Reagentien wirken zu lassen. Auch sind dabei andere Zufälligkeiten und vielleicht selbst der verschiedene Grad der Reinheit des Kreosots in diesen beiden Präparaten mit in Rechnung bringen.

*) Salzsäure färbte die Flüssigkeit hellbraun, mit einem Stich ins Röthliche, während eine gleich verdünnte Lösung ohne *Binelli*-Wasser mit dieser Säure eine farblose, wasserklare Lösung lieferte.

Digitized by Google

Noch grössere Uebereinstimmung mit dem Kreosotwasser zeigt die nach *Reusch's* Angabe bereitete *Aqua empyreumatica*. Indess färbt sie sich bald röthlichbraun an der Luft, unter Trübung und Absatz eines zarten, pulverigen, rothbraunen, in Alkohol löslichen Niederschlages. Die concentrirte Lösung ist fast undurchsichtig dunkelkirschroth, mehr verdünnt wird die Farbe aber gelbbraun und zeigt dann grosse Aehnlichkeit von der geistigen Auflösung der harzigen Substanz, welche sich aus vielen Metall-Lösungen durch Kreosot- oder *Binelli*-Wasser theils allein niederschlägt, theils aus den gefällten Niederschlägen ausziehen lässt. Das von jenem rothbraunen Niederschlag abfiltrirte Wasser besitzt einen blass rothbräunlichen, beinahe pfirsichblüthfarbenen Schein, und wird auch nach wiederholtem Filtriren nicht vollkommen klar. Der Geruch ist dem des *Binelli*-Wassers zwar ähnlich, aber stärker und, wie mir schien, minder fein empyreumatisch; der *Geschmack* viel brennender und deutlicher bitterlich, übrigens ähnlich. — Auf *Reagenzpapiere* schien es ebenfalls nicht zu wirken; aber nicht blos in dem durch Verdampfen concentrirten, sondern selbst in dem nicht verdampften Wasser gab oxalsaures Ammoniak durch allmälige schwache Trübung und höchst geringen Niederschlag eine Spur von Kalk zu erkennen. Ebenso waren Spuren einer, damit ohne Zweifel verbundenen, flüchtigen Säure, wahrscheinlich Essigsäure, wenn auch nicht durch den Geruch, doch durch kaum merkliche Dämpfe erkennbar, als das Wasser mit Barythydrat versetzt, verdampft, nachher mit Schwefelsäure vermischt und einem mit Ammoniak befeuchteten Glasstäbchen genähert wurde. Bei der Vermischung mit Schwefelsäure entwickelte sich zugleich ein starker, dem des Wassers analoger, empyreumatischer Geruch, während die eingedampfte Masse vorher ganz geruchlos war. Ammoniakentwicklung gab sich bei dieser Behandlung mit kaustischem Baryte nicht deutlich zu erkennen. — Wurde das Wasser für sich verdampft, so setzten sich anfangs rothbraune Blättchen von derselben Beschaffenheit, wie der oben beschriebene pulverige Niederschlag ab;

Digitized by Google

zuletzt trocknete die Masse zu einem gelbbraunen, durchsichtig klaren Firniss, ohne Spuren von Krystallisation ein, welcher in Wasser und noch besser in Salzsäure sich wieder mit bräunlichgelber Farbe löste. Bei stärkerer Erhitzung verhielt sich der Rückstand wie der des *Binelli*-Wassers. — Concentrirte *Salpetersäure* färbte das Wasser durchsichtig hochgelb, concentrirte *Schwefelsäure* klar rothbraun, besonders im Ueberschuss angewandt; im letztern Falle sonderte sich nach einiger Zeit oben auf eine trübliche, gleichsam ölige Schicht ab. — *Bleizucker*-Lösung trübte sich nach wenigen Stunden; anfangs sonderte sich ein rothbrauner, späterhin ein weisser Niederschlag ab. Dieser löste sich nur wenig in Alkohol, indess wurde er davon entfärbt. Dieser Niederschlag würde nach *Reichenbach* auf einem Ammoniakgehalt deuten; aber theils scheint derselbe von der in der *Aqua empyreumatica* vorhandenen braunen harzigen Substanz herzurühren, theils vielleicht auch von Ammoniakabsorption aus einer zufällig unmittelbar daneben stehenden Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak. — Mit den Lösungen von *salpetersaurem Silber* und von *Eisenchlorid* verhielt sich die *Aqua empyreumatica*, wie die *Aqua Binelli*, nur war die Wirkung der erstern viel schneller und stärker; auch war der reichlichere Niederschlag aus der Eisenlösung mehr rothbraun, und die Lösung desselben im Alkohol verhältnissmässig dunkeler. Die blass lilarothe- oder Pfirsichblüth-Farbe des mit dem Silberniederschlag in Berührung gesetzten Alkohols rührt wohl nur von der Wirkung desselben auf einen Rückhalt von salpetersaurem Silber her. — *Salpetersaure Quecksilberoxydlösung* wurde davon nur klar hochgelb gefärbt; auch nach mehr als 24 Stunden war keine Veränderung eingetreten. Ohne Zweifel verhinderte ein etwas reichlicher Gehalt von freier Säure die Entstehung eines Niederschlages. — Auf *Platinlösung* wirkte auch dieses Wasser langsam, aber doch viel schneller und stärker als das *Binelli*'sche. Der braune Absatz löste sich vollkommen in Alkohol. — Auf *Goldlösung* war die Wirkung rasch und nach wenigen Stunden von den deut-

Digitized by Google

lichsten Spuren der Reduction begleitet; besonders an den Wänden des Gläschens setzten sich metallische Goldhäutchen von brauner Farbe ab, an den meisten Stellen so dünn, dass sie im durchfallenden Lichte goldgrün schimmerten; ähnliche Blättchen schwammen in der Flüssigkeit. Der Bodensatz besass scheinbar eine dunklere Farbe; auch färbte sich Alkohol in Berührung mit dem Niederschlage bräunlichgelb. — *Schwefelsaure Kupferlösung* färbte sich bald grün damit, trübte sich allmälig und hatte nach 24 Stunden einen sehr geringen bräunlichen Niederschlag abgesetzt, der sich, wie gewöhnlich, in Alkohol löste. — Verdünnte Lösung des *schwefelsauren Kupfers* in *Ammoniak* verhielt sich damit wie das *Binelli*-Wasser, nur wirkte die *Aqua empyreumatica* rascher und stärker, und es sonderte sich ein etwas reichlicherer Niederschlag ab, der sich nicht ganz vollständig im Alkohol zu lösen schien. — Die Lösung des *einfach chromsauren* Kali's verhielt sich wie mit der *Aqua Binelli;* viel lebhafter war Einwirkung indess auf die Lösung des *zwiefach chromsauren Kali's.* Diese wurde nämlich bald grün, unter Absetzung eines braunen Niederschlages, der sich in Alkohol gelbbraun auflöste. — Sowohl die *grüne* Lösung des *mangansauren* Kali's, als die *amethystrothe* des *übermangansauren* wurde rasch, von verhältnissmässig wenig Tropfen des Wassers, schmutzig bräunlichgelb gefärbt, besonders die letztere, welche etwas säuerlich, während die erstere etwas alkalisch war. Bald setzte sich eine reichliche Menge eines braunen Niederschlags ab und die überstehende Flüssigkeit entfärbte sich bei der säuerlichen Lösung bis zur völligen Wasserklarheit, während die alkalische etwas gelblich blieb. Dagegen schien der Niederschlag aus der erstern den Alkohol stärker zu färben, als der aus den letztern.

Ich habe mich dabei zugleich überzeugt, dass der Hergang bei diesen Reactionen in derselben Weise zu erklären ist, welche *Reichenbach* (B. VI. S. 313 u. a. a. O.) für die Erscheinungen mit dem Kreosotwasser angedeutet hat, durch Oxydation und dadurch bedingte Verharzung des Kreosots, auf Kosten des Sauerstoffes der Metall-Lösungen

Digitized by Google

u. s. w. Vom Kreosot- und vom *Binelli*-Wasser scheint sich die *Aqua empyreumatica* demnach vornämlich nur durch den Gehalt eines leicht oxydabeln und dabei ein rothbraunes Harz absetzenden Princips zu unterscheiden; überdiess ist sie sehr wahrscheinlich reicher an Kreosot als die *Aqua Binelli*. Durch blose Behandlung des rohen Holzessigs mit einer hinlänglichen Menge überschüssigen Aetzkalks, oder noch besser Aetzkali's, in mässig erhöheter Temperatur, beim Zutritte der Luft, wird es gewiss gelingen, das leicht oxydabele Princip, von welchem diese Bräunung herrührt, vollständig zu beseitigen. Andere Wege zur Bereitung eines dem Binelli-Wasser ähnlichen und an Wirksamkeit wahrscheinlich übertreffenden Präparates sind überdiess von *Reichenbach* für den Sachverständigen klar genug bezeichnet worden. Wie *Binelli* sein Wasser bereitet hat, kann uns jetzt ganz gleichgültig seyn, nachdem wir wissen, dass sehr verschiedene Wege zum Ziele führen, und nachdem wir das wirksame Princip desselben im reinsten und concentrirtesten Zustande zu isoliren in den Stand gesetzt worden sind.

Offenbar ist das *Binelli*-Wasser verhältnissmässig schwach und nichts weniger als gesättigt mit dem wirksamen Princip. Schon desshalb verdient es kaum noch der Berücksichtigung, im Vergleiche mit dem Kreosot, welches seinerseits dagegen der Aufmerksamkeit der Aerzte nicht kräftig genug empfohlen werden kann. Und nicht blos die blutstillenden Wirkungen desselben sind es, welche zu zahlreichen unbefangenen Prüfungen dieses neuen Stoffs auffordern, sondern noch viele andere, nicht minder werthvolle Heilwirkungen, welche es auszuüben scheint. Zwar wollen wir auf die von dem Entdecker in dieser Beziehung S. 60 ff. mitgetheilten Beispiele kein grösseres Gewicht legen, als dieselben verdienen; gewiss aber tragen wenig Stoffe die Bürgschaft kräftiger Heilwirkungen so deutlich aufgeprägt, wie das Kreosot, selbst wenn uns von dessen Eigenschaften nichts weiter bekannt wäre, als seine merkwürdige fleischconservirende Wirkung, welche mit den gerühmtesten Wirkungen des *Binelli*'schen Geheim-

Digitized by Google

mittels in so überraschendem Einklange steht, dass wir wohl geneigt seyn dürfen, nicht Alles für Fabel zu halten, was zum Preise desselben gesagt wurde, obwohl wir gern einen Theil desselben auf Rechnung der in solchen Fällen gewöhnlichen und natürlichen Uebertreibungen und auf den Hang der Masse, in Folge der herrschenden Vorliebe für das Unbegreifliche und Wunderbare, sich den gröbsten Mystificationen fast blindlinds hinzugeben. Vielleicht verdient aber auch selbst der Umstand Erwägung, ob nicht sogar klimatische Verhältnisse u. dergl. einen Theil der Schuld tragen, wenn die *Aqua Binelli* in unseren nördlicheren Regionen dem Rufe nicht ganz entspricht, den es sich vorzüglich im südlichen Italien und ganz besonders in Neapel erworben.

Wir mögen es nämlich am Schlusse dieser Zeilen nicht verhehlen, dass in neuester Zeit gewichtige Stimmen, auf Versuche an Thieren und Menschen gestützt, sich unumwunden gegen die gerühmte Wirksamkeit des *Binelli*'schen Geheimmittels erklärt haben in der Berliner medicinischen Zeitung des Vereins für Heilkunde in Preussen; und was über die Resultate der durch die zur Prüfung dieses Mittels von der höchsten Medicinal-Behörde zu Berlin niedergesetzte Comission angestellten Versuche verlautet, klingt nicht erbaulicher*). Ein berühmter, als Arzt und Gelehrter gleich ausgezeichneter, Lehrer der königl. Universität zu Berlin spricht bei dieser Gelegenheit seine Ueberzeugung dahin aus, dass die *Aqua Binelli* in ihren Wirkungen von denen des gewöhnlichen Wassers nicht zu unterscheiden, und dass die menschenfreundlichen Bemühungen der Chemiker, in diesem blos etwas angeräucherten Wasser einen Stoff aufzufinden, welcher der gerühmten Wirksamkeit dieses Mittels entspreche, womit der italienische Arkanist ohne Zweifel nur die wundergläubige Menge zu seinem Vortheile zu mystificiren beabsichtigt habe, ohne Erfolg seyn dürften.

*) Die seichte Polemik eines in Berlin studirenden griechischen Prinzen in einer kleinen akademischen Schrift über diesen Gegenstand verdient keine Erwähnung.

Digitized by Google

Die Data liegen vor, wesshalb wir der Ansicht dieses verdienten und geachteten Arztes nicht beipflichten können, obwohl wir eben keine ans Wunderbare grenzende Wirkungen von diesem Geheimmittel, ja nicht einmal von dem wirksamen Principe desselben im concentrirtesten Zustande, dem Kreosot, erwarten.

Indess sollen wir uns hüten, das Kind mit dem Bade auszuschütten. Lassen wir immerhin die *Aqua Binelli* und wenden wir uns zum Kreosot, einem jedenfalls würdigern Gegenstande ärztlicher Prüfung. Die mannigfachen kräftigen Heilwirkungen der Empyreumatica sind unbestreitbar, obwohl sie häufig verkannt und vergessen wurden; wir finden bei ihnen alle dem Kreosot nachgerühmten Heilwirkungen längst bewährt, wenn auch verschiedenartig modificirt, nach Verschiedenheit der Zusammensetzung jener Heilmittel, die, obwohl im Wesentlichen übereinstimmend, doch mannigfaltig variirt, gemäss des dazu verwandten Materials und der Darstellungsweise. Daher darf die Angabe des Herrn Professors *C. H. Schultz* in Berlin nicht verwundern, dass eine Mischung von 8 Unzen destillirten Wassers mit 2 Drachmen Tabacksöls (sogenannten Tabacksschmirgels aus dem Abgusse der Pfeifen) und mit einigen Tropfen Thieröles ganz ähnliche Wirkungen wie die *Aqua Binelli* besitze, wobei zugleich hervorgehoben wird, dass arterielles Blut von beiden Präparaten ungleich leichter zum Gerinnen gebracht werde, als venoses, welches damit viel langsamer und unvollständiger gerinne. (*Berliner Jahrb. d. Pharm.* XVIII. 1. S. 141—144.)

Die Chemie hat das Ihrige zum Theile schon geleistet und wird ihre Aufgabe bald ganz vollendet haben in Beziehung auf die genannte wichtige Klasse von Arzeneimitteln. Nunmehr beginnt die Aufgabe der Medicin. Aber nicht diese Aufgabe allein ist es, welche, durch die Chemiker vorbereitet, den Aerzten obliegt auf ihrem Gebiet und zu ihren Zwecken zu bearbeiten und zu lösen. Gewiss ist es nicht die Schuld der Chemie und der Chemiker, wenn mehrere Zweige des ärztlichen Wissens, und namentlich die Arzneimittellehre, nicht mehr Früchte eingeärndtet haben

Digitized by Google

auf dem reichen Felde ihrer unermüdeten und erfolgreichen Thätigkeit. Wie viel Treffendes liesse sich über diesen Gegenstand sagen, wenn dazu hier der Ort wäre.

Herr Dr. *Reichenbach* hat sich (S. 67.) erboten denjenigen, welche mit dem Kreosot Versuche anzustellen geneigt sind, zur Erlangung desselben behülflich zu seyn; aus einer schriftlichen Mittheilung desselben kann ich noch bemerken, dass er hofft, dieses Präparat, in zum medicinischen Gebrauche hinlänglich reinem Zustande, *die Unze* für *zwei Thaler Pr. Cour.* verschaffen zu können — ein Preis, der, im Verhältnisse zur *Aqua Binelli*, indem sich mindestens 100 Unzen eines viel wirksamern Präparates daraus werden darstellen lassen, in der That als sehr wohlfeil betrachtet werden kann. Vollkommen chemisch reines Kreosot dürfte die Unze indess kaum unter dem fünf- bis sechsfachen Preise darstellbar seyn. Ohne Zweifel wird Herr Dr. *Reichenbach* auf Verlangen auch *Eupion* und *Picamar* zu verschaffen bereitwillig seyn, die zu denjenigen der von demselben entdeckten Producten der trockenen Destillation gehören, welche, wenn auch minder wirksam vielleicht als das Kreosot, mit dem sie gemeinschaftlich in den empyreumatischen Arzneimitteln vorkommen, doch nichts destoweniger ebenfalls in therapeutischer Hinsicht geprüft zu werden verdienen.

---

2. *Nachricht über den Fortgang der correspondirenden Sternschnuppen-Beobachtungen und über die dazu festgesetzten Zeiten.*

Nur wenige der Herren, welche der Unterzeichnete zur Mitbeobachtung aufgefordert hat, sind im Stande gewesen, diesem Wunsche zu entsprechen. Indess hat

1) Hr. Prof. *Kämtz* versprochen, an einem angemessenen Ort in der *Schweitz* zu beobachten, und dort noch mehrere Beobachter einzuladen;
2) Hr. Prof. *Harding* wird in *Göttingen*,
3) Hr. Dr. *Kunze* in *Weimar*,

Digitized by Google

4) Hr. Prof. *Karsten* in *Rostock*,

5) Hr. *Engelhardt* in *Gera*,

6) Hr. Dr. *Thieme* in *Leipzig*, als Mitbeobachter bei der Sternwarte angestellt,

7) Hr. Dr. *Schrön* in *Jena*,

8) Hr. Prof. *Scholz* und Hr. Oberlehrer *Gebauer* in *Breslau*,

9) Hr. Oberlehrer *Brettner* in *Gleiwitz* (in Oberschlesien),

10) Hr. Oberlehrer *Petzoldt* in *Neisse*, und

11) ich selbst werde in *Leipzig*

beobachten. So sind es also *neun*, wenn gleich nicht alle günstig gelegene Orte: *Göttingen*, *Weimar*, *Jena*, *Gera*, *Leipzig*, *Rostock*, *Breslau*, *Neisse*, *Gleiwitz*, aus denen wir Beobachtungen erwarten dürfen. Allerdings sind diese Orte etwas zu weit aus einander; aber es wird dennoch nicht an correspondirenden Beobachtungen fehlen, und die grossen Parallaxen geben desto genauere Bestimmungen. Angenehm wäre es indess, wenn zwischen Rostock und Leipzig, oder Rostock und Weimar, sich noch ein Ort in der Mitte befände, der einen Beobachter darböte. —

Die Beobachtungszeiten sind folgendermassen festgesetzt:

den 5. August	von	$8\frac{3}{4}$	Uhr	bis	10	Uhr.	
den 6.	—	— 9	—	—	$10\frac{1}{4}$	Uhr.	
den 7.	—	— 9	—	—	$10\frac{1}{2}$		
den 8.	—	— 9	—	—	11	—	
d. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. u. 18.	—	— 9	—	—	11	—	
den 19.	—	— $9\frac{1}{2}$	—	—	11	—	
den 20.	—	— $9\frac{3}{4}$	—	—	11	—	
den 21.	—	— $10\frac{1}{4}$	—	—	11	—	

Ferner:

den 5. September	von	8	—	$9\frac{1}{4}$	Uhr.	
den 6.	—	—	8	—	$9\frac{3}{4}$	—
den 7.	—	—	8	—	10	—
d. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16.	—	—	8	—	10	—
den 17.	—	—	$8\frac{1}{4}$	—	10	—
den 18.	—	—	$8\frac{1}{2}$	—	10	—
den 19.	—	—	$9\frac{1}{2}$	—	10	—

Digitized by Google

Diese Zeiten sind schon so angesetzt, dass Mond und Dämmerung nicht hindern. Sollten entferntere Beobachter Theil nehmen wollen, so müssten diese daran denken, dass jene Zeiten ungefähr nach Leipziger wahrer Zeit bestimmt sind, und dass es überhaupt gut ist, einige Minuten eher und einige Minuten später schon aufmerksam zu seyn.

Weimar ist unter den meisten dieser Orte einigermassen der in der Mitte liegende, und dahin also werden wir ungefähr unser Auge richten müssen. Diese Richtung werden daher auch andere Beobachter, die uns etwa unterstützen wollen, am passendsten finden, um so viel als möglich mit den übrigen Beobachtern correspondirende Beobachtungen zu machen.

Am Schlusse der einen oder beider Beobachtungsperioden bitte ich die Beobachtungen, deutlich geschrieben, mir zuzusenden.

In Rücksicht auf die Kenntniss dessen, was bisher für denselben Gegenstand geleistet ist, verweise ich auf die von mir angegebene Bemerkung über die Art der Beobachtung in *Gilbert's* Annalen Bd. LXII, und ferner auf die früher von mir bekannt gemachten Beobachtungen, die in meinen *Unterhaltungen für Freunde der Physik und Astronomie* stehen.

Von dem Erfolge werde ich, sobald sich etwas davon sagen lässt, in dieser Zeitschrift Nachricht geben. Es wäre aber sehr zu wünschen, dass noch einige Beobachter sich mit uns vereinigen möchten.

Leipzig, den 25. Jun. 1833.

H. W. Brandes.

Anzeige.

Den bestehenden Einrichtungen gemäss können auch zu Michaelis 1833 neue Mitglieder in das *pharmaceutische Institut zu Jena* eintreten. Diejenigen, welche an dieser Lehranstalt Theil zu nehmen wünschen, finden theils in dem im December 1828 bekannt gemachten Lehrplane, theils in *Brandes* Archiv Bd. 38. Hft. 2. nähere Auskunft über dieses der Ausbildung junger Pharmaceuten gewidmete Institut. Auch ertheilt der Unterzeichnete auf geeignete Anfragen weitere gewünschte Aufschlüsse, muss hier aber zugleich bemerken, dass bei der fortwährenden Frequenz des Instituts nur den frühzeitig sich Meldenden Wohnungen in dem Locale der Lehranstalt zugesichert werden können.

Jena, im Juni 1833.

Dr. *H. Wackenroder*,
Professor.

Das pharmaceutische Institut zu Halle betreffend.

Mit Beginne der Wintervorlesungen nach Michaelis dieses Jahres wird, wie gewöhnlich, ein neuer Lehrcursus in unserer Anstalt eröffnet. Wünschenswerth ist es, dass die Meldungen zur Theilnahme nicht zu spät erfolgen.

Halle, im Juni 1833.

Professor *Schweigger-Seidel*,
als Dirigent der Anstalt.

Digitized by Google

Literarische Anzeigen.

Aus dem *siebenten* und *achten* Bande des *neuen Jahrbuchs der Chemie und Physik* als besondere Schriften abgedruckt, sind zu haben:

Das Kreosot, ein neuentdeckter Bestandtheil des gemeinen Rauches, des Holzessigs und aller Arten von Theer, von Dr. *Karl Reichenbach*. Halle, 1833. 8. Pr. 12½ Sgr.

Das in wissenschaftlicher, medicinischer und technischer Beziehung gleich wichtige und merkwürdige mumificirende, conservirende, antiseptische, scharfe, blutstillende und vielfach heilkräftige Princip in den genannten Producten der Zerstörung organischer Körper durch Feuer, oder der sogenannten trockenen Destillation, wozu die Theere (der Verkohlungsöfen), die zahlreichen, in der Medicin ehedem, zum Theil auch noch jetzt gebräuchlichen, *Empyreumatica*, und unter diesen die berühmte *Aqua Binelli* gehören. — Als Anhang dazu ist so eben erschienen:

Einige Beispiele schätzbarer Heilwirkungen des Kreosots nebst einigen Bemerkungen über die Aqua Binelli. Ebend. 1833. Pr. 2½ Sgr.

Die zweckmässigste und vortheilhafteste Fabrication der Soda, eine von der k. k. Akademie zu St. Petersburg gekrönte Preisschrift, von *Chr. Phil. Prückner*. Halle, 1833. 8. Mit einer Steindrucktafel. Pr. 10 Sgr.

Von hohem Interesse für alle Gewerbe, welche der Soda bedürfen, und der Staatsbehörden, denen das Gedeihen derselben am Herzen liegt.

Berichtigung eines Fundamentalsatzes der Akustik und Beiträge zur Theorie einiger musikalischen Instrumente, von *C. E. Pellisov* in München. Halle, 1833. 8. Pr. 7½ Sgr.

Voll neuer auf Thatsachen und Versuche gestützter Ansichten, Vorläufer eines ausführlichen, die ganze Akustik analytisch behandelnden Werkes. — Als Nachtrag dazu ist so eben erschienen:

Theorie gedeckter cylindrischer und konischer Pfeifen und der Querflöten, der Beiträge zur Theorie einiger musikalischen Instrumente *zweites* Heftchen, von *C. E. Pellisov* in München. Mit einer Kupfertafel. Pr. 5 Sgr.

Halle, im Juni 1833.

Eduard Anton.

Digitized by Google

Bibliographische Notizen.

A preliminary Discourse on the study of natural philosophy. By *S. F. W. Herschel. London* 1830.

Ueber den Nutzen der Naturwissenschaft. Eine Rede, gehalten von Dr. *Alex. Braun. Carlsruhe* und *Baden*, bei *D. R. Marx.* 1833. 8. (19 S.)

Briefe über die natürliche Magie an *Sir Walter Scott* von *David Brewster*, aus dem Englischen übersetzt und mit Anmerk. begleitet von *F. Wolff*, Professor u. s. w. *Berlin* bei *Thd. Chr. F. Enslin.* 12. (VIII u. 414 S.) mit 79 Abbild. in Kupferstich. Pr. 2 Thlr.

Beiträge zur Urgeschichte der Physik in *Schweigger's* Sinne, von Dr. *K. Chr. F. Fischer. Nordhausen* bei *W. Köhne.* 1833. 4. (44 S.) mit 1 Kpfrtaf.

Abrégé de Chimie à l'usage de ses leçons, par *J. B. van Mons. Louvain* chez *F. Michel.* P. I. 1831. (348 S.) P. II. 1832. (312 S.) kl. 8. Pr. 2 Thlr. 5 Sgr.

Repertorium der neuen Entdeckungen in der unorganischen Chemie. Von Prof. *G. Th. Fechner. Leipzig* bei *Leop. Voss.* 3r Bd. mit 6 Kpfrtaf. gr. 8. Pr. 3 Thlr. 7½ Sgr.

Grundriss der Chemie von Dr. *F. Wöhler.* Unorganische Chemie. 2te umgearbeitete Aufl. *Berlin* bei *Dunker* und *Humblot.* 1833. gr. 8. (XII. u. 191 S.) Pr. 20 Sgr.

Lehrbuch der theoretischen Chemie, Behufs seiner Vorträge und zum Selbstunterricht entworfen von *E. Ludw. Schubarth.* Erste Abtheil. *Chemie der unorganischen Körper. 5te* verb. Ausg. *Berlin* bei *Aug. Rücker.* 1832. gr. 8. (VI u. 451 S.)

Nouveau Système de Chimie organique fondé sur des méthodes nouvelles d'observation, par *F. V. Raspail.* Avec 12 Planches. *Paris* 1833. gr. 8. Pr. 10 Fr.

Versuche zu einer neuen Verdunstung und deren Anwendung bei Salinen, Vitriol- und Alaunwerken und vielen anderen Fabriken u. s. w., nebst einer Abhandlung *über die Trinkbarmachung des Meerwassers.* Von *C. F. Saltzer.* Mit 5 Steintafeln. *Heilbronn a. N.* bei *Class.* 1832. (XVI u. 100 S.) Pr. 2 Thlr. 10 Sgr.

Digitized by Google

Phosphor und Schwefel.

1. *Neues, eigenthümliches Verfahren, Phosphorsulphuride auf eine leichte und gefahrlose Weise fast wasserhell darzustellen, nebst Versuchen und Beobachtungen über einige Verbindungen des Phosphors mit Schwefelalkohol, Kampher und Oelen,*

von

Rudolph Böttger.

Wie bekannt, bediente man sich bisher bei Bereitung der Phosphorsulphuride einer nicht selten für den Experimentator mit Gefahr verknüpften Methode, indem man entweder Phosphor und Schwefel unter heissem Wasser, oder beide Körper in einer erhitzten, luftleer gemachten Glasröhre mit einander verband. Mir lag daran, zu ermitteln, ob man nicht vielleicht ähnliche, und wo möglich noch vollkommnere Präparate auf eine eben so leichte, als gefahrlose Weise gewinnen könne. Folgendes waren die Ergebnisse meiner desshalb angestellten Versuche. Schon früher*) bemerkte ich, dass man Phosphor mit Schwefel, wegen der Aehnlichkeit in ihrer elektrischen Natur, unter einer alkoholischen Kalilauge in sehr verschiedenen Verhältnissen ohne Gefahr mit einander verbinden könne, aber ich habe gefunden, dass auf diese Weise stets ein grosser Antheil Schwefel von der Lauge aufgelöst, und schwefeligsaures Kali gebildet wird. Um diess zu vermeiden, bediene man sich des blosen unvermischten Alkohols von etwa 80 Procent, der in der Siedhitze nur äusserst wenig

*) Vgl. Band VII. S. 144.

Digitized by Google

Schwefel aufzulösen im Stand ist, und bei dessen Anwendung, selbst wenn das Phosphorschwefelgemisch anhaltend darin gekocht wird, man ebenfalls nie die Gefahr einer Explosion zu befürchten hat. Nach alle diesen Bereitungsarten erhält man jedoch stets Phosphorsulphuride, die mehr oder weniger überschüssigen, unaufgelösten Schwefel enthalten, den man selbst mit unbewaffnetem Auge noch immer deutlich wahrzunehmen vermag.

Ein *ganz vorzügliches* Präparat erhielt ich dagegen, wenn ich auf folgende Weise verfuhr. Ich bereitete mir eine *vollkommen gesättigte* Auflösung des aus 1 Theil Schwefel und 2 Theilen kohlensaurem Kali zusammengesetzten *Schwefelkali's* in *Alkohol von* 80 *Procent*, filtrirte die dunkelrothe Flüssigkeit, erhitzte darin ein Stück *wohlgereinigten* Phosphors bis zum Schmelzen, schüttelte, um dem Phosphor mehr Berührungspuncte zu geben, vorsichtig Alles wohl durcheinander, und liess das Glas, in welchem erwähnte Ingredientien sich befanden, geöffnet, 4 Tage lang an einem dunkeln Orte bei mittlerer Temperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich aus der Flüssigkeit, die eine blassgelbe Farbe angenommen, eine beträchtliche Menge eines schweren, weissen Pulvers, das grösstentheils den Phosphor und den Boden des Glases bedeckte, abgeschieden. Ich erhitzte jetzt den Phosphor mehrmals über einer Weingeistflamme bis zum Schmelzen, schüttelte ihn öfters in der Flüssigkeit um, goss diese nach dem Erkalten sodann vorsichtig ab, spülte darauf zu wiederholten Malen den Phosphor mit Quellwasser ab, und sah ihn jetzt bei mittlerer Temperatur in ein *überaus flüssiges*, *fast durchsichtiges Phosphorsulphurid* von blassgelblicher Farbe, in welchem man nicht eine Spur von mechanisch beigemengtem Schwefel entdecken konnte und auch noch eine beträchtliche Menge fein gekörnten Phosphor aufzulösen im Stande war, verwandelt. Das, theils am Boden, theils an den Seitenwänden des Glases festsitzende, weisse Pulver erwies sich als unterschwefeligsaures Kali mit einigen Schwefel- und Phosphortheilchen mechanisch gemengt.

Digitized by Google

Schüttelt man nämlich 80 procentigen Alkohol mit Schwefelkali, so bleibt ein grosser Theil des letztern unaufgelöst, während vom Alkohol meist nur das im Schwefelkali enthaltene Schwefelkalium aufgelöst wird. Bereitete ich mir eine *vollkommen gesättigte* Auflösung des Schwefelkali's in *destillirtem Wasser*, goss zu dieser gleiche Volumtheile Alkohol von 80 Procent, schüttelte Beides tüchtig und anhaltend durcheinander und filtrirte es hierauf: so bemerkte ich, dass der Alkohol sich nicht mit der wässerigen Schwefelkalilösung vermischt hatte, sondern nur von dem aufgenommenen Schwefelkalium gelbröthlich gefärbt, auf der dunkelrothen, wie Oel fliessenden, wässerigen Schwefelkalilösung schwamm, und weder durch anhaltend heftiges Schütteln, noch durch Anwendung von Wärme mit dieser vereinigt werden konnte.

Wurde der Phosphor statt 4, nur 1 bis 2 Tage in der alkoholischen Kalilösung liegen gelassen, und vor seiner Herausnahme aus der Flüssigkeit nochmals in derselben bis zum Schmelzen erhitzt und darauf mit Quellwasser abgewaschen, so erhielt ich ein Phosphorsulphurid, das bei + 18° R. nicht mehr vollkommen flüssig war, sondern dem Aeussern nach viel Aehnlichkeit mit dem, in kaltes Wasser geworfenen, langsam zerfliessenden Schnee hatte und ganz deutlich die schönsten Phosphor-Krystalle in Form von kleinen Spiessen und Nadeln zeigte. Beide Phosphorsulphuride, sowohl das überaus flüssige, durchsichtige, wie diess eben angeführte, entwickelten, unter Wasser dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, ununterbrochen Schwefelwasserstoffgas, während sich das darüber befindliche Wasser trübte; verwandelten sich aber nicht, selbst nach mehrtägiger Einwirkung des Sonnenlichts, in rothes Oxyd, sondern verloren nur theilweis ihre Durchsichtigkeit.

Phosphor in dem officinellen sogenannten Schwefelbalsam stark erhitzt, bewirkte keine Trennung des Schwefels vom Oele, sondern blieb völlig unverändert.

Die Resultate der nun folgenden zu wiederholten Malen und stets mit gleichem Erfolge von mir angestellten

Digitized by Google

Versuche mit *Phosphor* und *Schwefelalkohol* weichen von den bisher bekannten, hie und da in den Lehrbüchern der Chemie angeführten, Beobachtungen so auffallend ab, dass eine etwas ausführliche Beschreibung derselben hier gewiss nicht am unrechten Orte stehen wird.

Bisher nahm man an, dass 1 Theil Schwefelalkohol bei mittlerer Temperatur 8 *Theile* Phosphor als das *Maximum*, ohne zu erhärten, aufzunehmen im Stande sey, und zugleich ein Gemisch darstelle, welches weder durch das Tages-, noch durch das helle Sonnenlicht oxydirbar sey, und, da es zugleich ein grosses Farbenzerstreuungsvermögen besitze, vielleicht zur Verbesserung achromatischer Teleskope dienen könne. Directe Versuche haben mich jedoch grösstentheils eines Andern belehrt. Ich habe nämlich gefunden, dass sowohl Schwefelalkohol bei mittlerer Temperatur weit mehr, als 8 Theile Phosphor, wenn man denselben in höchst fein zertheiltem Zustand unter beständigem Umschütteln dem Schwefelalkohol darbietet, aufzulösen im Stand ist, als auch, dass eine Phosphor-Schwefelalkoholverbindung in den verschiedensten Mischungsverhältnissen, dem directen Sonnenlicht eine Zeit lang ausgesetzt, in ein orangefarbenes, vollkommen undurchsichtiges, (folglich zu dem eben angeführten Zwecke nicht wohl geeignetes) äusserst leicht entzündliches Oxyd verwandelt wird.

Was den Schwefelalkohol als Auflösungsmittel für Phosphor betrifft, so wende man, um in ihm das Maximum von letzterm auflösen zu können, stets den in alkoholischer Kalilauge vollkommen gereinigten, weder mit Oxyd, noch Hydrat vermischten, Phosphor in möglichst fein zertheiltem Zustand an, indem man ihn in den unter destillirtem Wasser aufbewahrten Schwefelalkohol nach und nach vorsichtig einträgt und mit einem Glasstäbchen umrührt. Das durch längeres Aufbewahren des Phosphors unter Wasser sich an den Aussenseiten desselben bildende weisse *Hydrat**), so wie das durch Einwirkung

*) Bekanntlich hat *Pelouze* (vgl. Bd. V. S. 449.) den weissen

Digitized by Google

des Sonnenlichts entstehende rothe *Oxyd* ist durchaus *unauflöslich* im Schwefelalkohol. Ein Gemisch aus 16 Gr. Phosphor und 2 Gran Schwefelalkohol bestehend, nahm unter destillirtem Wasser dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, auf seiner Oberfläche innerhalb weniger Stunden eine schwefelgelbe, späterhin eine orangegelbe Farbe an. Entfernte ich mit einem Glasstäbchen das entstandene Oxyd, so kam sehr bald eine neue Oxyddecke zum Vorschein, so, dass ich das Gemisch nach Verlauf von etwa 10 Tagen, täglich wenigstens 8 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt und von Zeit zu Zeit geschüttelt, vollkommen in ein orangefarbenes Oxyd verwandeln konnte.

Der Grad der Entzündbarkeit einer Phosphor-Schwefelalkoholverbindung hängt meist vom Mischungsverhältnisse der dazu verwandten Stoffe ab; je mehr Phosphor das Gemisch enthält, desto entzündlicher pflegt es zu seyn. Bei einer Temperatur von + 16° R. nimmt 1 Theil Schwefelalkohol an 20 *Theile* wohlgereinigten Phosphors auf, ohne zu erhärten, und gerinnt erst bei Hinzufügung des 21*sten Theiles* zu einer dem Gänsefett ähnlichen Masse, die sich, ausserhalb des Wassers, auf Metall, Glas und Holz gebracht, *selten*, auf Löschpapier dagegen nach Verlauf von *wenigen Secunden*, von selbst entzündet.

Da aus dem bereits Angeführten hervorgeht, dass alle Phosphor-Schwefelalkoholverbindungen am Sonnenlicht ihre Durchsichtigkeit, folglich auch ihr Lichtbre-

---

Ueberzug auf unter Wasser längere Zeit aufbewahrtem Phosphor, auf Versuche gestützt, für *Phosphorhydrat* erklärt. Herr Professor *H. Rose* hält diesen Körper indess, in Folge einiger neuerdings angestellter Versuche, lediglich für gewöhnlichen Phosphor in etwas verändertem Aggregationszustand, indem dieser Körper, über Schwefelsäure ausgetrocknet, selbst bis zur Siedhitze des Wassers erhitzt, keine Spur von Wasser ausgab, noch an Gewicht verlor, vielmehr in Folge schwacher Oxydation eine geringe Gewichtszunahme zeigte. (*Poggendorff's* Annalen. Bd. XXVII. S. 563.)

Digitized by Google

chungsvermögen mit der Zeit verlieren, so möchte ich eine Verbindung aus gleichen Gewichtstheilen *Schwefelalkohol* und *Kampfer*, die weder entzündlich, noch durch das Sonnenlicht oxydirbar ist, und dabei ein überaus grosses Lichtbrechungsvermögen besitzt, zum Ausfüllen gläserner Prismen oder applanatischer Linsengläser für Fernröhre vorschlagen. —

Phosphor in Kampherspiritus einige Minuten lang erhitzt, ging keine Verbindung mit Kampher ein, auch nicht, wenn ich letztern in Schwefelalkohol auflöste und feingekörnten Phosphor hinzuthat. Vermischte ich nämlich unter destillirtem Wasser gleiche Gewichtstheile *Schwefelalkohol* und *Kampher*; (die sich äusserst leicht und schnell mit einander verbinden und einen vollkommen durchsichtigen, flüssigen Körper darstellen) und fügte eine diesem Gemische gleiche Quantität Phosphors hinzu, so verband sich der hinzugefügte Phosphor von schwach gelblicher Farbe mit der grössern Hälfte des Schwefelalkohols zu einem flüssigen Gemenge von gelblicher Farbe, während die kleinere Hälfte des Schwefelalkohols mit dem Kampher verbunden blieb und ein flüssiges, wasserhelles Gemisch darstellte. Beide Schwefelalkoholverbindungen vermochte ich nicht, weder durch Wärme, noch durch anhaltendes vorsichtiges Schütteln unter destillirtem Wasser, mit einander zu verbinden, indem stets die Kampher-Schwefelalkoholverbindung über jene des Phosphors sich lagerte, wie oft ich auch versuchte, die Phosphorverbindung mit einem Glasstäbchen nach oben hin zu bewegen. Goss ich das über beide Verbindungen stehende Wasser vorsichtig ab, brachte an dessen Stelle Alkohol von 80 Procent und schüttelte das Ganze einigemal tüchtig um, so ward das Kampher-Schwefelalkoholgemisch schnell und vollkommen vom Alkohol aufgelöst, während das Phosphorgemisch sich wenig veränderte und, unter destillirtem Wasser aufbewahrt, fortwährend im flüssigen Zustande blieb.

Vor Kurzem*) machte ich eine Methode bekannt, nach der man äusserst schnell und ohne alle Gefahr den ge-

*) Vgl. Band VII. S. 141 ff.

Digitized by Google

wöhnlichen Phosphor durch alkoholische Kalilauge vollkommen reinigen könne. Bei meinen fortgesetzten Versuchen mit Phosphor gelang es mir ferner, einen *vorzüglich schönen*, vollkommen *schneeweissen* Phosphor auf einem andern Wege darzustellen. Man füge etwa 6 bis 10 Theile des roth oxydirten oder mit Hydrat umgebenen Phosphors zu 1 Theil unter gewöhnlichen Alkohol (von etwa 80 Procent) gebrachten Schwefelalkohols. Der Phosphor wird, sobald man ihn mit dem Schwefelalkohol vermittelst eines Glasstäbchens einige Mal umrührt, zu einer dünnflüssigen Masse, auf der das unauflösliche rothe Oxyd und weisse Hydrat schwimmt, aufgelöst. Nach geschehener Auflösung schütte man eine dem Phosphor und Schwefelalkohol an Gewicht ungefähr gleich grosse Menge Aetzkali zum Ganzen, und erhitze das in einem Glase befindliche Gemisch über einem Lämpchen so lange, bis man überzeugt ist, dass alles Phosphoroxyd und Hydrat aufgelöst, und der mit dem Phosphor verbunden gewesene Schwefelalkohol von der Lauge in xanthogensaures Kali umgewandelt ist, was in einem Zeitraume von etwa 8 Minuten geschehen seyn wird. Der im Glase befindliche Phosphor erscheint jetzt *wasserhell* und *überaus flüssig*. Nach dem Erkalten des Ganzen schütte man, damit der flüssige Phosphor nicht mit aus dem Glase schlüpfe, das darüberstehende xanthogensaure Kali vorsichtig ab, spüle den Phosphor zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser ab, und erhitze ihn zuletzt noch, um selbst den kleinsten etwa dem Phosphor noch anhangenden Antheil Schwefelalkohol zu entfernen, unter 80 procentigen Alkohol, zu dem man auch wohl noch ein wenig Aetzkali fügen kann, recht stark mehrere Minuten hindurch, und wasche ihn sodann einigemal mit kaltem Wasser ab. Er erscheint jetzt grösstentheils *schneeweiss*, bisweilen aber auch fast *wasserhell*, je nachdem man ihn schnell oder langsam unter Wasser erkalten liess, hat die Consistenz des Wachses und lässt sich an einem dunkeln Ort in einem mit destillirtem Wasser angefüllten Glase Jahre lang *unverändert* aufbewahren. Der Phosphor, dem noch nach der

Digitized by Google

Behandlung mit Aetzkalilauge ein wenig Schwefelalkohol anhängt, hat fast dasselbe Ansehen wie der gewöhnliche Kampher, ist wie dieser überaus spröde, und lässt sich leicht zerbröckeln. Blieb noch ein *grosser* Antheil Schwefelalkohol mit dem Phosphor verbunden, so erhält man eine breiartige, dem Gänsefett ähnliche Masse, die, unter Wasser gebracht und etwas geschüttelt, leicht auf die Oberfläche desselben tritt, und wegen ihrer Entzündlichkeit einige Vorsicht erheischt, daher am besten unter mit *etwas Alkohol* versetztem *Wasser* aufzubewahren ist. Ein diesem letztern ganz gleiches Präparat erhält man, wenn man Phosphor in, unter gereinigtes Rübsamenöl gebrachten, Schwefelalkohol einträgt. Nach erfolgter Auflösung des Phosphors schüttele man nämlich das Gemisch mit dem Oel einigemal durcheinander, so wird ein grosser Theil des Schwefelalkohols sich mit dem Oele verbinden, der andere Theil jedoch, vom Phosphor zurückgehalten, eine schneeweisse, breiartige, leicht entzündliche Masse bilden.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, eine Flüssigkeit aufzufinden, die hinsichtlich der ganz besonders dem *Urin* zukommenden Eigenschaft, den Phosphor in das zarteste, Staub ähnliche Pulver zu verwandeln, diesem gleich käme. Unter den von mir geprüften Flüssigkeiten, von denen ich nur eine Auflösung des Gummi, des Kochsalzes in Wasser, stark mit Wasser verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit, Aetzkalilauge, die meisten verdünnten Säuren *), verschiedene fette Oele und Salmiakwas-

*) Ein Zufall lehrte mich hierbei, das Quecksilber in der *concentrirtesten Essigsäure* durch anhaltendes, heftiges Schütteln gleichfalls in die *feinsten, Staub ähnlichen* Kügelchen, die, wie lange sie auch unter der Säure aufbewahrt wurden, sich *nicht wieder zu einem Ganzen* vereinigten, verwandeln. Die auf diese Weise entstandenen Quecksilberkügelchen sind so überaus fein, dass man sie kaum aus einem Glas in ein anderes zu schütten vermag. Diese Erscheinung ist um so auffallender, da Quecksilberkügelchen in allen anderen Flüssigkeiten, selbst im Terpentinöl, worin sie durch Schütteln entstanden, sich nach einiger Zeit wieder zu einem Ganzen, wenigstens zu grösseren Kugeln vereinigen.

Digitized by Google

ser hier anführen will, verdient besonders die letztere, d. h. eine ziemlich gesättigte Auflösung des Salmiaks in destillirtem Wasser, ingleichen das mittelst Schwefelsäure gereinigte Rübsamenöl in so fern eine Erwähnung, weil sie, wiewohl in *viel geringerm* Grad als der *Urin*, doch von vielen anderen Flüssigkeiten den Phosphor auf die bereits von mir früherhin beim Urin angegebene Methode in feines Pulver zu verwandeln, geeignet sind.

Ueber das Leuchten einer Lösung des Phosphors in den verschiedenen fetten Oelen, besonders über die einigen ätherischen Oelen zukommende Eigenschaft, diese Leuchtkraft aufzuheben, haben *Kahlert* und *Walker* bereits interessante Beobachtungen und Versuche an verschiedenen Orten *) mitgetheilt; da aber meines Wissens bis jetzt noch keine genügende Erklärung über diese sonderbare Erscheinung gegeben worden, so mag ein Anreihen zum Theil neuer, auf diesen Gegenstand Bezug habender, Thatsachen an jene bereits bekannten dazu dienen, der diesen Erscheinungen zum Grunde liegenden Ursach immer näher auf die Spur zu kommen. Da ich durch mannigfach angestellte Versuche gefunden, dass fast alle ätherische Oele, und selbst alle Aetherarten, welche specifisch *leichter*, als das mit Phosphor versetzte leuchtende *fette Oel*, diesem letztern durch Hinzutröpfeln weniger Tropfen die Leuchtkraft grösstentheils *vollkommen benahmen*; und im entgegengesetzten Fall, alle ätherische Oele, Säuren, Wasser u. s. w., welche specifisch *schwerer*, als das phosphorescirende *fette Oel*, diesem die Leuchtkraft *nicht* benahmen: so möchte ich fast annehmen, dass nur in dem Falle das Leuchten des fetten Oels aufgehoben wird, wenn sich entweder eine äusserst feine Schicht des leichten ätherischen Oels oder Aethers auf der Oberfläche des phosphorescirenden fetten Oeles bildet, und somit durch diese die atmosphärische Luft gänzlich abgeschnitten erscheint, oder wenn die hinzugetröpfelte Flüssigkeit

*) Vgl. *Jahrb. d. Chem. u. Phys.* Bd. XLVII. S. 367 und *Gmelin's Handb. d. theor. Chem.* 1829. Band II. S. 462.

Digitized by Google

von der Art ist, dass die, wegen überaus grosser Flüchtigkeit von ihr aufsteigenden Dämpfe ebenfalls gleichsam eine Scheidewand zwischen dem phosphorescirenden Oel und der in dem übrigen Raume des Glases befindlichen atmosphärischen Luft bilden, und möglicher Weise eine Zersetzung dieser letztern bewirken. Zu dieser Annahme berechtigt mich besonders der Umstand, dass schon ein *einziger Tropfen* Schwefelalkohol (der zwar specifisch schwerer als alle fetten Oele, doch von ausserordentlicher Flüchtigkeit) hinreicht, die Leuchtkraft der phosphorescirenden fetten Oele *vollkommen aufzuheben*. Da nun Schwefelalkohol in ein Gläschen gebracht und darin mehrmals geschüttelt, bekanntlich durch den sich hierbei bildenden, äusserst elastischen Schwefelalkoholdunst die atmosphärische Luft beim plötzlichen Oeffnen des Glases gänzlich verdrängt (was leicht daran zu erkennen ist, dass der beim Oeffnen eines solchen in einen engen Hals auslaufenden Glases aufsteigende Dunst, mit einem Licht angezündet, ruhig an der Oeffnung des Glases brennt, da doch im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn sich wirklich noch atmosphärische Luft im Glase vorfände, eine starke Knallluft erzeugt *) und unter den angeführten Umständen, statt ruhig sich zu entflammen, das Glas augenblicklich zertrümmern würde): so glaube ich, dass auch bei dem Hinzutröpfeln weniger Tropfen eines leichten flüchtigen ätherischen Oeles zu einer Auflösung des Phosphors in fettem Oele, sowohl durch *Zer-*

*) Ein einziger Tropfen Schwefelalkohol in ein etwa 6 Kubikzoll haltendes elektrisches Pistol gebracht, erzeugt selbst bei einer ganz niedrigen Temperatur eine Knallluft, die sich durch den kleinsten elektrischen Funken mit einem überaus starken Knall entzünden lässt. Der, nach erfolgter Entzündung aus der Mündung des Pistols aufsteigende dichte, Dampf riecht durchringend nach schwefeligsaurem Gas. Ebenso lassen sich einige in einen Metalllöffel geschüttete Tropfen Schwefelalkohol durch den elektrischen Funken *äusserst leicht* entzünden und brennen sodann mit bläulicher Flamme, die man *kaum* im Stand ist, mit dem Munde wieder auszublasen.

Digitized by Google

setzung, als durch *gänzliche Verdrängung* der atmosphärischen Luft aus einem mit phosphorescirendem Oel angefüllten Glase diese Eigenschaft des Oels aufgehoben wird.

Zur bessern Uebersicht mögen schliesslich die von mir geprüften Oele u. s. w., nebst ungefährer Angabe ihrer specifischen Gewichte, der Reihe nach hier folgen. Die mit *n* bezeichneten hoben bei Anwendung von ungefähr 4—10 Tropfen in einer Temperatur von + 18° R. die Leuchtkraft einer gesättigten Lösung des Phosphors in gereinigtem Rübsamenöle von ungefähr 0,918 spec. Gewichte *nicht* auf; die mit *a* bezeichneten, vernichteten sie; die mit *s* bezeichneten, schwächten sie nur.

	Acid. sulphur. conc.	1,850	spec. Gew.
	— nitric. conc.	1,195	— —
	— phosphoric. pur.	1,135	— —
n.	— muriat. conc.	1,110	— —
	Oleum Sassafras	1,084	— —
	— Cassiae Cinnamom.	1,060	— —
	— Caryoph.	1,055	— —
s.	Acid. acetic. glacial.	1,050	— —
n.	Kuhmilch	1,032	— —
	Aqua destill.	1,000	— —
a.	Oleum foenicul.	0,985	— —
s.	Ammon. caustic.	0,910	— —
a.	Oleum Chamomill.	0,889	— —
	— Lavendul	0,886	— —
s.	Aether acetic.	0,885	— —
	Oleum Bergamott.	0,878	— —
a.	— Succin. rect.	0,857	— —
	— Melissae	0,854	— —
	— de Cedro	0,851	— —
s.	— Petrae rect.	0,847	— —
	Alkohol vini	0,835	— —
	Oleum Terebinthin.	0,792	— —
a.	Aether sulphuric.	0,730	— —
	Sauerstoffäther *Döbereiner's*	0,718	— —
	Schwefelalkohol	1,275	— —

Mühlhausen, den 8. Juni 1833.

Digitized by Google

2. *Schwefelweinäther und Schwefelwasserstoffweinäther*,

von

Professor W. Cp. Zeise in Copenhagen *).

Meine Untersuchung über die Wechselwirkung der schwefelweinsauren Salze mit den Sulphureten hat sich so vielfach verzweigt, dass wahrscheinlich noch einige Monate hingehen werden, bevor ich Ihnen eine einigermassen abgeschlossene Abhandlung darüber zu senden vermag. Es scheint mir daher nicht unpassend, hier noch Folgendes daraus vorläufig anzuzeigen.

Kurz nachdem ich mein letztes Schreiben abgesandt hatte, untersuchte ich das Verhalten der schwefelweinsauren Salze zu verschiedenen niedrigeren Sulphureten. Es zeigte sich dabei, dass sich der Körper, den ich vorläufig *Schwefelweinöl* genannt habe, ohne Ausscheidung von Schwefel bildet, wenn das dritte Kaliumsulphuret ($K S^3$) angewandt wird, und dass bei Anwendung von gewöhnlichem Einfach-Schwefelbaryum (Ba S) ein Körper entsteht, der in vielen Rücksichten von dem vorigen verschieden ist. Diesen letztern nenne ich vorläufig *Schwefelweinäther*. Er ist dünnflüssig, wasserhell, leichter als Wasser, von ganz eigenthümlichem durchdringenden Geruche, von einem stark süssen und dabei ätherischen, nicht unangenehmen Geschmacke, sehr leicht entzündlich, und verbrennt, unter Verbreitung eines starken Geruches nach schwefeliger Säure, mit blauer, doch zugleich etwas röthlicher Flamme. Vom Wasser wird er in sehr geringer Menge, vom Weingeist in allen Verhältnissen aufgenommen.

Eine analytische Untersuchung über diesen Körper, in einem, wie ich meinte, wohlgereinigten Zustande, gab mir ein so unerwartetes Resultat, dass ich glauben musste, die Wirkungsweise und die Producte seyen anders als ich mir vorgestellt hatte **). Die in dieser Beziehung angestell-

*) Aus einem Schreiben an den Herausgeber, d. d. 18. Jun. 1833.

**) Dabei muss ich aber doch bemerken, dass ich keineswegs erwartete, dass dieser flüchtige Körper nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehe; denn diese Vorstel-

Digitized by Google

ten Versuche zeigten aber, dass der schwefelweinsaure Baryt und das Schwefelbaryum, wie ich vermuthet hatte, einander dabei genau in dem Verhältnisse zersetzen, dass beide Verbindungen gleiche Mengen schwefelsauren Baryt geben; und ich konnte damals auch kein anderes Product finden, als den ätherischen Körper und schwefelsauren Baryt, mit Ausnahme einer unbedeutenden Spur von unterschwefeligsaurem Baryt und von Schwefelwasserstoff. Es fragte sich daher, ob etwa der ätherische Körper ein Gemenge von mehreren Stoffen in unbestimmten Verhältnissen wäre, nach verschiedenen Nebenumständen; und als ich nun einige Erscheinungen verfolgte, (die ich zwar früher beobachtet, deren nähere Untersuchung ich aber, um nicht von der Hauptsache abgelenkt zu werden, aufgeschoben hatte) so ergab es sich, dass der ätherische Körper, durch zweckmässige Destillation immer in wenigstens zwei Theile getheilt werden konnte, von denen der flüchtigere sich vom andern dadurch auszeichnet, dass er, in Weingeist aufgelöst, mit einer geistigen Auflösung von Bleizucker einen sehr schönen krystallisirten gelben Niederschlag gab, während der andere Theil unter den nämlichen Umständen keine Veränderung erlitt. In Berührung mit Bleioxyd gebracht, gab jener Theil eine ähnliche Verbindung, und durch Prüfung mit mehreren anderen Oxyden fand ich darauf, dass er das rothe Quecksilberoxyd, unter lebhafter Wärmeentwickelung auflöste, und theils zu einer schönen krystallisirten, ungefärbten Masse damit erstarrte, theils als solche durch Weingeist ausgefällt werden konnte. Ich hatte nun ein gutes Mittel, den indifferenten Theil des Aethers von dem metallbindenden zu scheiden, denn ich brauchte nur das Gemeng einige Zeit mit dem Quecksilberoxyd in Berührung zu halten, und darauf den freien Theil durch Destillation zu entfernen. Von dem völlig indifferenten, bei weitem grössern Theile des ätherischen

lung war schon durch meine analytische Untersuchung über das Schwefelweinöl abgewiesen; und eben dieser Umstand war die Veranlassung zu meinen Versuchen mit den schwefelweinsauren Salzen, anstatt des schweren Weinöls.

Digitized by Google

Körpers will ich hier nur bemerken, dass er im Wesentlichen die oben angeführten Eigenschaften auch besitzt; doch ist selbst der Geruch etwas verschieden. —

Da ich bemerkt zu haben glaubte, dass diejenige Portion des ätherischen Körpers, die mit den am sorgfältigsten gereinigten Materialien bereitet war, am wenigsten von jenem metallbindenden Theil enthielt: so blieb es mir wahrscheinlich, dass er von Schwefelwasserstoff herrühre, in dem Falle nämlich, wo das schwefelweinsaure Salz einen Ueberschuss von Säure enthielt, was, wie bekannt, so leicht eintrifft*). Ich versuchte daher nun das Verhalten des *Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryums* anstatt des einfachen Schwefelbaryums, und hatte dabei das Vergnügen, meine Vermuthung völlig bestätigt zn finden, *denn ich bekam nun*, unter Entwickelung einer nicht bedeutenden Menge Schwefelwasserstoffgases, *einen ätherischen Körper, der überaus reich an dem metallbindenden Theile war.*

Dieser Körper, den ich vorläufig *Schwefelwasserstoffweinäther* nennen will, löste das Quecksilberoxyd mit einer solchen Heftigkeit, dass die Flüssigkeit in stürmische Wallung gerieth; und nachdem ein sehr grosser Theil aufgenommen war, erstarrte alles zu der bezeichneten krystallinischen Masse. Bei weitem schwächer scheint er indess auf die meisten übrigen Oxyde zu wirken. Sein Verhalten zum Kalihydrat ist mir noch zweideutig. Mit *Kalium* aber giebt er, unter starkem Brausen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, bald eine weisse, körnige Masse, die sich sowohl in Wasser, als in Weingeist sehr leicht auflöst, und damit eine Flüssigkeit erzeugt, die selbst bei Anwendung von Aether im Ueberschuss, alkalisch reagirt, aber doch, sowohl mit essigsaurem als mit salpetersaurem Bleioxyd, den oben angezeigten gelben Niedsrschlag giebt.

*) Dass er nicht von unterschwefeliger Säure herrühren konnte, war schon ausgemacht, denn ich hatte gefunden; dass schwefelweinsaures Kali durch Destillation mit unterschwefelsaurem Kali eine dem Schwefelweinöle wenigstens sehr ähnliche Flüssigkeit giebt.

Digitized by Google

Was nun die Zusammensetzung und die chemische Constitution dieses neuen metallbindenden Stoffes, wie die seiner Verbindungen betrifft, so halte ich es für rathsam, mich darüber nicht zu äussern, bevor ich die vollständige Analyse desselben, in Verbindung mit der der übrigen, unter ähnlichen Umständen erzeugten, Körper beendigt haben werde. In Bezug auf seine Eigenschaften aber will ich hier noch Folgendes hervorheben.

Die Quecksilberverbindung, durch Verdunsten vom indifferenten Aether befreiet, ist ohne merklichen Geruch. Sie schmilzt schon bei ungefähr 80°, und erstarrt jedesmal zu einer weissen, stark glänzenden, sehr deutlich krystallinischen Masse; sie erträgt etwa 118° C ohne merkliche Veränderung. Bei einer etwas stärkern Hitze wird sie gelb, bei etwa 170° wird die, bis dahin durchsichtige, Flüssigkeit trübe und grauschwarz, und bald findet man eine Quecksilber-Kugel am Boden. Bei fortgesetzter Steigerung der Hitze giebt sie, während sich mehr und mehr Quecksilber absetzt, zuerst nur einen ölartigen Körper, der wie das Schwefelweinöl in Wasser untersinkt, und ihm auch durch den Geruch wie in mehreren anderen Rücksichten wenigstens sehr ähnlich ist; hierauf geht Quecksilber über, und endlich (aber erst bei sehr heftiger Glühhitze) erhebt sich eine grauschwarze Masse. Luftentwickelung zeigt sich nicht dabei, wenigstens nicht bei einer Temperatur unter der Glühhitze. Wird die Quecksilberverbindung mit *Kalium* bis zum Schmelzen erhitzt, so entsteht plötzlich eine heftige Wirkung, wobei sich ein grauschwarzer dicker Rauch von Quecksilber erhebt, und eine schwarze Masse zurückbleibt, welche mit Wasser übergossen, eine Auflösung giebt, worin kohlige Flocken herumschweben, und die sehr reich an Schwefelkalium ist.

Die Quecksilberverbindung kann in einer starken Auflösung von kaustischem, oder von kohlensaurem Kali geschmolzen und fortgesetzt digerirt werden, ohne die geringste Veränderung zu leiden. Wird sie mit krystallisirtem Kalihydrat und ganz wenig Wasser zusammengeschmolzen, so scheidet sich Quecksilber aus. Königs-

Digitized by Google

wasser löst die Verbindung leicht auf; auch wirkt concentrirte Salpetersäure ziemlich lebhaft darauf. Die übrigen Säuren zeigen entweder gar keine, oder doch nur schwache Wirkung.

Wird die Verbindung im fein geriebenen Zustand unter Weingeist einem Strome von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt, so bildet sich schwarzes Schwefelquecksilber; und nachdem man hierauf den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffgases durch einen kleinen Zusatz von der Quecksilberverbindung weggeschafft hat, so befindet sich über den schwarzen Bodensatz eine wasserhelle Flüssigkeit, die das Lackmuspapier deutlich röthet, mit einer weingeistigen Auflösung von Bleizucker den sehr deutlich krystallisirten gelben, und mit einer geistigen Auflösung von Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag giebt, welcher sich in allen Rücksichten wie die ursprüngliche Verbindung verhält. Auch in Wasser vertheilt wird die Quecksilberverbindung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. — In Wasser scheint die Verbindung unauflöslich zu seyn; vom Weingeiste wird sie aber gelöst, wiewohl nur in geringer Menge. Durch langsames Verdunsten der geistigen Auflösung erhält man die Quecksilberverbindung sehr schön krystallisirt.

Die wässerige, mit dem Aether übergegangene Flüssigkeit (welche immer stark nach dem Aether riecht und schmeckt, ohne dass sich etwas Aether daraus abscheiden liesse) giebt, nachdem man durch ganz wenig Bleioxyd den Schwefelwasserstoff hinweggeschafft hat, mit Bleizucker auch einen gelben, und mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sehr reich an Kohlenstoff ist, aber nicht ident mit jener durch den Aether direct erzeugten Verbindung.

Die hier dargethane Wechselwirkung zwischen schwefelweinsauren Salzen und gewissen Sulphureten, führt natürlich nicht nur auf die Frage, wie sich wohl diese Salze mit gewissen anderen Haloiden und eigentlichen Salzen, wie auch mit gewissen Oxyden und Hyperoxyden verhalten möge; sondern es drängt sich auch

Digitized by Google

leicht die Frage auf, wie sich wohl die naphtalinschwefelsauren, die phosphorweinsauren und selbst die indigschwefelsauren Salze unter ähnlichen Umständen verhalten werden. Ich habe bereits einige hierauf sich beziehende Versuche angestellt, und schon Resultate erhalten, die eine gute Ausbeute zu versprechen scheinen.

Zucker, Stärkmehl und Gummi.

1. *Ueber ein optisches Kennzeichen zur unmittelbaren Bestimmung, welche vegetabilischen Säfte Rohrzucker und welche nur Traubenzucker zu liefern im Stande sind,*

von

B i o t *).

In einer der Akademie unlängst vorgelegten Denkschrift über die circulare Polarisation, habe ich die sonderbare Eigenschaft des Traubenzuckers erwähnt, die Polarisationsebenen der Lichtstrahlen so lang er noch nicht in den festen Zustand übergegangen ist, nach Links abzulenken, beständig hingegen nach Rechts, sobald er einmal den starren Zustand angenommen hatte, auch wenn man ihn durch Auflösen in Wasser oder Alkohol von Neuem in den flüssigen Zustand versetzt.

Verschiedene Anzeigen liessen mich vermuthen, dass das Erstarren des Rohrzuckers von keiner solchen plötzlichen Veränderung des Molecularzustandes begleitet sey, so dass er in den Säften, in denen er enthalten, vor wie nach dem Erstarren, die Polarisationsebenen jederzeit nach Rechts ablenken werde. Dieser Schluss ist durch die Erfahrung vollkommen bestätigt worden.

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LII. S. 58—72 (im Auszug entlehnt aus den *Ann. du Muséum d'histoire naturelle*) übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

Runkelrübensaft bringt schon unmittelbar nach dem Auspressen eine Drehung nach Rechts hervor, und behält diese Richtung beständig bei in allen Graden der Concentration, den starren Zustand nicht ausgenommen.

Ebenso verhält es sich mit den ausgepressten Säften der Pastinakwurzel, der Steckrüben und der Mohrrüben, worin seit langer Zeit die Chemiker die Anwesenheit einer grössern oder geringern Menge Rohrzuckers dargethan haben.

Endlich ist es bekannt, dass Herr *Wittstock* das Vorhandenseyn desselben Zuckers in der Eibischwurzel angezeigt hat. Die Herrn *Boutron* und *Pelouze*, welche gemeinschaftlich eine Arbeit über diese Wurzel unternommen hatten, zogen in der That daraus durch blosse Wirkung des Wassers einen Zuckersyrup aus, dessen Drehungsrichtung sie zu kennen wünschten. Die Beobachtung, welche sie gemeinschaftlich mit mir anstellten, ergab, dass die Drehung gleichermassen nach Rechts gerichtet war, wodurch sich dieses Product, übereinstimmend mit der Angabe des Herrn *Wittstock*, dem Rohrzucker anschliesst.

Es ist also gewiss, dass diese Umkehrung im Augenblicke des Erstarrens dieser besonderen Art des Zuckers eigenthümlich ist, derselbe mag nun aus Trauben, Aepfeln, Birnen oder den anderen zahlreichen Vegetabilien, welche ihn zu liefern vermögen, ausgezogen seyn; und es wird sonach die Drehung nach Links in einem Pflanzensafte die Möglichkeit des Vorhandenseyns von Traubenzucker, die Drehung nach Rechts hingegen die Möglichkeit des Vorhandenseyns von Rohrzucker anzeigen. Uebrigens werden aber, wie gesagt, diese beiden Erscheinungen nur Möglichkeits-, nicht aber Gewissheitskennzeichen abgeben, da auch viele andere Substanzen, ausser Zucker, eine Drehung nach Rechts oder Links hervorbringen können; sie werden uns nur durch die Richtung des Drehungsvermögens eines vegetabilischen Saftes die Beschaffenheit des Zuckers kennen lehren, welcher darin aufzusuchen ist.

Unabhängig von diesem Resultate haben mir die oben erwähnten Versuche noch mehrere andere Erscheinungen

Digitized by Google

dargeboten, welche für die Chemiker, Zuckerfabricanten und Oekonomen von Interesse seyn können. Ich werde sie in der Kürze auseinandersetzen.

Ich habe diese Beobachtungen an dem Safte der Pastinakwurzel (Pastinaca sativa) gemacht. Dieser Saft ist unmittelbar nach dem Auspressen der zu Brei zerriebenen Wurzel kleberig und zähe, wie der der Eibischwurzel, läßt sich aber demungeachtet zum Theile durch graues Fliesspapier filtriren und liefert eine klare Flüssigkeit von gelblicher Farbe.

In einer Röhre von 160 Millim. Länge beobachtet, erscheint diese Flüssigkeit sehr dunkel orangenroth und bewirkt eine Drehung nach Rechts von $3^{\circ},25$, was $2^{\circ},72$ für die Drehung des äussersten Roth giebt. Eine solche Ablenkung entspricht nur drei Procenten aufgelösten Zuckers in der Flüssigkeit*). Nun haben aber die Chemiker, welche

*) Da ich im Laufe dieser Abhandlung mehr als einmal genöthigt seyn werde, mich dieser Art von Induction zu bedienen, so wird es gut seyn, das Princip, worauf sie beruht, kennen zu lehren.

In meiner Denkschrift über die Circularpolarisation, von welcher die gegenwärtige eine Anwendung darbietet, habe ich die Drehung, welche den Polarisationsebenen der Lichtstrahlen durch mehrere Auflösungen von Rohrzucker in destillirtem Wasser, deren Gewichtsverhältnisse bekannt waren, eingepflanzt wurde, unmittelbar gemessen. Mit Hülfe dieser Elemente und der beobachteten Dichtigkeit der Auflösungen, habe ich, unter Zugrundelegung der in meiner Denkschrift entwickelten theoretischen Principien, das absolute moleculare Drehungsvermögen des Rohrzuckers berechnet, unter einer Dicke von einem Millim. und für eine Dichtigkeit, welche als der Einheit gleich angenommen ist; und ich kann hieraus den Drehungsbogen, welcher die Polarisationsebene jeder Art vom einfachen Strahle durch jede andere gegebene Lösung desselben Zuckers, deren Dichtigkeit und Verhältnisse bekannt sind, folgern. Auf diese Art ist die nachfolgende Tabelle entworfen, worin die Dichtigkeiten der Auflösungen theils nach Versuchen, theils durch Interpolation berechnet sind. Die Berechnungen gelten für die, der Gränze des Roth im Spectrum nahen, rothen Strahlen, welche durch das, mit Kupferoxydul roth gefärbte, Glas

Digitized by Google

den Saft der Pastinakwurzel analysirten, eine viel grössere Menge darin angezeigt, hieraus musste ich schliessen, dass

---

hindurchgehen, dessen sich die Physiker zu ihren optischen Versuchen zu bedienen pflegen, um untereinander genau vergleichbare Farbestrahlen zu erhalten.

Tabelle über die Drehung, welche eine Auflösung von Rohrzucker in destillirtem Wasser bei verschiedenem Gehalt an Zucker der Polarisationsebene eines rothen Strahls einpflanzt, wenn die Schicht der Auflösung eine Dicke von 160 Millim. hat.

Menge des Candiszuckers in Gewichtstheil der Auflösung.	Dichtigkeit der Auflösung gegen die des destill. Wassers = 1.	Drehungsbogen, welchen die Polarisationsebene des rothen Strahls erfährt.
0,01	1,004	0°,888
0,02	1,008	1,783
0,03	1,012	2,684
0,04	1,016	3,593
0,05	1,020	4,509
0,06	1,024	5,432
0,07	1,028	6,363
0,08	1,032	7,300
0,09	1,036	8,244
0,10	1,040	9,196
0,11	1,045	10,153
0,12	1,049	11,128
0,13	1,053	12,104
0,14	1,057	13,087
0,15	1,062	14,079
0,25	1,105	24,413
0,50	1,231	54,450
0,65	1,311	75,394

Die Drehungsbogen sind in Sexagesimalgraden und Decimaltheilen derselben ausgedrückt. Die drei letzten Zeilen drücken die Mengenverhältnisse aus, bei denen die Drehungen und die Dichtigkeiten beobachtet worden sind. Die denselben entsprechenden Drehungen sind aus dem mittlern beobachteten Resultate abgeleitet. Die übrigen Dichtigkeiten sind aus den drei letzten durch Interpolationen berechnet; ausser diesem einzigen Element ergiebt sich das Uebrige durch einen strengen Calcül. Der geringe Einfluss der Schwankungen der Dichtigkeit auf den Drehungsbogen in den sehr

Digitized by Google

nur der minder concentrirte Theil durch das Filter hindurchging, während das Uebrige in der zähen Flüssigkeit eingehüllt zurückblieb, welche vielleicht ihre Zähigkeit einer gewissen Menge vegetabilischen Eiweisses verdankt. Um dieses Eiweiss zu coaguliren, liess ich den Saft einen Augenblick aufkochen, wodurch sich in der That sogleich ein Schaum davon abschied, welchen ich entfernte; hierauf wurde die Flüssigkeit klar, filtrirte wasserhell und zeigte, durch eine Röhre von 160 Millim. beobachtet, eine Drehung nach Rechts von 13°,20 für das äusserste Roth, was einer Menge von 14 Procent in Wasser aufgelösten Zuckers entsprechen würde.

Eine solche Menge überstieg die Angabe des Herrn *Drapier*, welchen man gewöhnlich als Gewährsmann citirt; überdem ist es nicht ausgemacht, dass aller von ihm gefundene Zucker krystallisirbarer Rohrzucker gewesen sey. Ich vermuthete daher, dass diese Wirkung zum Theile von einer Entwickelung jener Substanz herrühre, welche Herr *Persoz* und ich mit dem Namen *Dexterin* bezeichnet haben und welche das Innere der Stärkmehlkörner constituirt, woraus sie in dem gegenwärtigen Falle durch das Sieden entwickelt worden wäre; um so mehr als im Safte der Pastinak eine beträchtliche Menge freier Säure vorhanden ist, deren Einwirkung dazu beitragen könnte, das Dexterin von seinen Hüllen zu entblösen, wie es der Fall ist, wenn Kartoffelstärkmehl mit verdünnter Schwefelsäure in gegenseitige Berührung gesetzt wird.

---

schwachen Lösungen, lässt mich vermuthen, dass sich diese Tabelle in keinem ihrer Theile merklich von der Wahrheit entfernen werde. Indem man sie zu Rathe zieht, wird man sogleich die Menge Zucker finden, welche jeder beobachteten Drehung entspricht, vorausgesetzt, dass diese Drehung durch eine wässerige Lösung hervorgebracht werde; denn es ist offenbar, dass die Dichtigkeitscolumne nur unter dieser Einschränkung anwendbar ist. Aus dieser Tabelle selbst kann man schliessen, dass die durch ein Procent hervorgebrachte Drehung der optischen Beobachtung nicht würde entgehen können, wenn man selbst die Dicke auf 160 Millim. einschränkte, wie es die berechneten Drehungsbogen voraussetzen.

Digitized by Google

Durch diese Analogie geleitet, suchte ich das Dexterin mit Hülfe seiner eigenthümlichen chemischen Kennzeichen in dem Saft aufzufinden, indem ich nämlich letztern mit Alkohol fällte, den Niederschlag zu wiederholten Malen damit auswusch, dann von Neuem in Wasser auflöste, und seine Drehung beobachtete. Durch letzteres Kennzeichen unterscheidet sich das Dextrin vom Gummi, welches die Polarisationsebenen nach Links ablenkt, während jenes sie mit grosser Energie nach Rechts dreht. In dieser Richtung, d. h. nach Rechts, wirkte in der That auch der abgeschiedene Niederschlag und beurkundete sich hierdurch wirklich als Dexterin, indem sich bei keiner der bis jetzt bekannten Substanzen die eben erwähnten physischen und chemischen Charaktere vereinigt finden. Uebrigens will ich keineswegs behaupten, dass diese Substanz mit dem aus dem Kartoffelstärkmehl erhaltenen Dexterin streng identisch sey. Diese Identität ist für die Organisation ein Punct von Wichtigkeit, welchen ich anderweitig zu untersuchen mir vorgenommen habe.

Dieser Umstand erklärte den grossen Zuwachs der Drehungskraft, welchen die Flüssigkeit erlangte, als diese Substanz isolirt wurde; da sie sich aber ausserdem im Safte der Pastinak mit einer Säure in Berührung befindet, so muss sie durch das anhaltend unterhaltene Sieden natürlicherweise in Zuckersyrup umgewandelt werden, wie diess nach den von Herrn *Persoz* und mir angestellten Versuchen der Fall ist, wenn man das Dexterin mit verdünnter Schwefelsäure sieden lässt. Ob nun dieser Syrup bloss krystallisirbaren Zucker enthalte, können wir noch nicht entscheiden; wahrscheinlich dürfte es ein Gemeng aus beiden Zuckerarten, krystallisirtem und nichtkrystallisirtem, seyn.

Der Saft der weissen Rüben hat ähnliche Resultate dargeboten. Der kalt ausgepresste Saft wurde in zwei Theile getheilt, wovon der eine ohne vorherige Erhitzung, der andere erst, nachdem er einen Augenblick lang bis zum Sieden erwärmt worden war, durch weisses Papier filtrirt wurde. Aus diesem Theile hatte sich beim Sieden eine beträchtliche Menge eines eiweissartigen Schaums abge-

Digitized by Google

schieden, welchen man vor dem Filtriren entfernte; auch zeigte er eine Drehung nach Rechts, welche genau das Doppelte von der betrug, welche der nicht gekochte Antheil hervorbrachte, und deren absolute Intensität einem Verhältnisse von 4 Procenten Rohrzucker entsprach.

Aber die Flüssigkeit lieferte bei der Behandlung mit Alkohol einen beträchtlichen Niederschlag, welcher sich nachher in Wasser augenblicklich wieder auflöste, wie es mit dem Dexterin der Fall ist, und ich hielt die Zunahme der Drehung nach dem Sieden hierdurch für hinreichend erklärt. Ich habe hier nicht, wie bei dem Pastinak, die Drehung dieses Niederschlags unmittelbar beobachtet, und sie nur aus der Zunahme an Stärke, welche die Entwickelung desselben der Flüssigkeit verliehen, gefolgert. Ich möchte daher nicht positiv behaupten, dass dieser Niederschlag Dexterin sey, wiewohl es äusserst wahrscheinlich ist.

Der Saft der Steckrüben bietet ähnliche Erscheinungen dar. Der unmittelbar ausgepresste und filtrirte Saft übt in einer Röhre von 160 Millim. keine bemerkliche Drehung aus; lässt man ihn zugleich mit dem Mark aufkochen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche die Polarisationsebenen nach Rechts ablenkt, der Beschaffenheit des Rohrzuckers gemäss, der, wie man annimmt, darin vorhanden ist.

Diese Beobachtungen führten mich natürlicherweise dahin, den Saft der Runkelrüben denselben Prüfungen zu unterwerfen; denn die Kenntniss auch der geringsten Eigenschaften dieses Saftes, und besonders seiner Mischung mit solchen Substanzen, welche unkrystallisirbaren Zucker zu liefern vermögen, sind für die Fabricanten von äusserster Wichtigkeit. Es ist wahr, dass in dieser Beziehung ein sehr genauer Versuch vorhanden ist, welcher zu beweisen scheint, dass der Runkelrübensaft nur Rohrzucker enthält, und zwar gegen 10 Procente vom Gewichte der Wurzel. Herr *Pelouze*, welcher diesen Versuch anstellte, überzeugte sich zuerst, dass Alkohol den Runkelrüben keine merkliche Menge zuckeriger Materie entziehe, woraus er folgerte, dass diese Wurzel auch keinen unkrystallisirbaren, dem Traubenzucker analogen, Zucker enthalte, da sich ein solcher

Digitized by Google

Zucker im Alkohol auflösen würde; da sie aber angenscheinlich krystallisirbaren Rohrzucker enthalten, so musste Herr *Pelouze* schliessen, dass nur dieser allein darin vorhanden sey, und es blieb ihm daher nur übrig, die Menge desselben zu bestimmen. Zu diesem Zwecke liess er ein gegebenes Gewicht Runkelrübensaft in Gährung übergehen, mass die Menge des dadurch erzeugten absoluten Alkohols und berechnete daraus den Zuckergehalt, indem er dabei die Resultate vorläufiger, mit reinem Zucker angestellter Versuche zum Grunde legte. Das von ihm erhaltene Resultat, musste die Fabricanten, welche bei aller Sorgfalt in ihren Operationen nicht mehr als fünf oder sechs Procente ausbringen, sehr in Erstaunen setzen und ermuthigen. Gegen dasselbe ist indess zu erinnern, dass in dem von Herrn *Pelouze* angestellten Vergleiche vorausgesetzt wird, aller durch die Gährung erzeugte Alkohol rühre nothwendigerweise von krystallisirbarem Zucker her, da, seinem gegebenen Beweise zufolge, kein unkrystallisirbarer Zucker im Safte vorhanden sey. Nun hört aber diese Nothwendigkeit auf, eine absolute zu seyn, nachdem das Dexterin isolirt und in Betreff seiner chemischen Eigenschaften erforscht worden ist; denn auch dieses geht in Gährung über, und, was noch mehr ist, verwandelt sich in Zucker unter dem Einflusse der Säuren, wiewohl der Alkohol es nicht aufzulösen vermag, sich daher auch nicht damit beladen kann. Für die Analyse des Runkelrübensaftes und die Fabrication des daraus auszubringenden Zuckers war es also unerlässlich, die An- oder Abwesenheit des Dexterins in demselben darzuthun.

Ich mass zuerst zu wiederholten Malen und mit grosser Sorgfalt die Stärke der Drehung, welche durch den eben ausgepressten Saft der weissen Runkelrüben bei einer Dicke von 160 Milim. hervorgebracht wird. Die Ablenkung nach Rechts betrug für das äusserste Roth zuweilen 10°, andere Male 12°,6, nach der Verschiedenheit der angewandten Wurzeln, was einem zwischen 11 und 14 Proc. schwankenden Gehalt an Rohrzucker entspricht. Der Strunk und die äusseren Schichten der Wurzeln, minder reif als die Mitte, enthielten im

Digitized by Google

Verhältnisse von 9 : 10 weniger Zucker. Die Runkelrüben waren eben auf einem Felde eingeärndet worden, welches ich in dem Verhältnisse von 90000 Kilogr. Dünger auf den Hektar hatte düngen lassen und welches 54000 Kilogr. Wurzeln geliefert hatte, welcher Ertrag allerdings gross, aber, wie behauptet wird, doch noch nicht so gross ist, dass er nicht noch grösser erhalten werden könnte.

Die durch die Drehung angedeutete beträchtliche Menge von Zuckerstoff bestätigt die Bemerkung des Herrn *Pelouze*, dass durch den Reichthum an Dünger die Menge des in dieser Wurzel enthaltenen Zuckers nicht vermindert werde, wie wohl dieser Reichthum, wie man auch annimmt, auf die Fähigkeit ihrer Aufbewahrung einen Einfluss ausüben kann. Vielleicht hat auch die ausgezeichnet trockene und warme Temperatur eines Theils des Sommers dazu beigetragen, diese Reichhaltigkeit zu vermehren.

Es blieb nun noch übrig das Dexterin aufzusuchen. Als der Saft zu diesem Zwecke mit Alkohol behandelt wurde, so schied sich daraus ein weisser, dem Dextrin ähnlicher Niederschlag ab, welcher auch in Wasser vollkommen wieder löslich war. Dieser Niederschlag war aber kein vegetabilischer Eiweis, denn er coagulirte nicht in der Wärme; es war auch weder Gummi, noch Dextrin, denn er brachte keine Ablenkung der Polarisationsebenen weder nach Links, noch nach Rechts hervor. Kurz er verhielt sich vollkommen unthätig. Der filtrirte und mittelst thierischer Kohle entfärbte Runkelrübensaft scheint mit der Zeit ohne Dazwischenkunft des Alkohols ein ähnliches Product zu erzeugen. Meine Versuche lassen es noch unentschieden, ob dieses Product durch einfache Abscheidung oder durch Zersetzung entsteht, doch scheinen sie zu dem erstern Schlusse zu führen, denn der übrige, von diesem Product abgesonderte Saft behält ein, dem des Zuckers analoges, Drehungsvermögen bei, dessen Stärke, so weit ich in diesen nebeligen Tagen habe beobachten können, ungeschwächt ist. Es wird interessant seyn, die Beschaffenheit dieses Productes zu erforschen, dessen Entstehung oder blose Gegenwart im Runkelrübensaft unseren Fabricanten inlän-

Digitized by Google

dischen Zuckers nothwendigerweise interessiren muss, wegen des Einflusses, welchen es auf ihre Operationen ausüben kann.

Ein anderer Gegenstand, welcher ebenfalls erforscht zu werden verdiente, wäre eine genaue Bestimmung sowohl des Gehaltes der Pastinakwurzel an krystallisirbarem Rohrzucker, als auch der Menge krystallisirbaren oder unkrystallisirbaren Zuckerstoffes, welchen man aus dem in dieser Wurzel enthaltenen Dexterin erzeugen kann, wie solches mit dem der Kartoffelstärke geschieht. Diese Bestimmung dürfte nicht ohne Wichtigkeit seyn. In der That, die Runkelrübenzuckerfabriken haben zwei grosse commercielle Uebelstände zu ertragen. Der erste ist, nur während einiger Monate nach dem Einärndten der Wurzel mit Vortheil arbeiten zu können, indem der Zucker mit Annäherung des Frühlings eine allmälige Zersetzung zu erleiden scheint. Der zweite ist der, dass die Zeit dieses Einärndtens nothwendigerweise mit der der Aussaat zusammenfällt, so dass für diesen Zeitpunct die Hülfe aussergewöhnlicher Spannungen erfordert wird, welche, wegen der gleichzeitigen dringenden Ackerarbeiten, kostspielig und auch schwierig zu erlangen sind. Könnte nun die Pastinakwurzel mit einigem Nutzen auf beide darin enthaltenen Arten von Zucker verarbeitet werden, so würde damit, da diese Wurzel die Kälte unserer Winter vollkommen gut verträgt, der doppelte Vortheil verbunden seyn, dass die Zuckerfabriken viel länger thätig seyn könnten, als bei Verarbeitung von Runkelrüben, und dass das Einbringen derselben stets leicht ausführbar und wenig kostspielig seyn würde, weil es gerade zu einem Zeitpuncte bewerkstelligt werden kann, wo die Ackerpferde am wenigsten beschäftigt sind. Um diese Aufgabe zu lösen, müssten die Kosten, welche der Anbau des Pastinaks erfordert, genau veranschlagt werden, ebenso auch die Menge und die Beschaffenheit der zuckerigen Substanzen, welche daraus ausgebracht werden können. Diese doppelte Bestimmung ist leicht und könnte, wie man sieht, nützliche Folgerungen darbieten.

Die Entwickelung des Dexterins in den Wurzeln durch

Digitized by Google

das Sieden, scheint mir ebenfalls Berücksichtigung zu verdienen, wenn von einer Vergleichung der nährenden Eigenschaften dieser Wurzeln die Rede ist. Unter den Versuchen, welche in dieser Beziehung angestellt worden sind, sind diejenigen, welche Herr *Mathieu de Dombasles* in einem der letzten Bände der *Annales de Roville* publicirt hat, am zweckmässigsten ausgeführt worden. Dieser gelehrte Agronom beschränkte sich nicht, wie fast immer geschehen, darauf, Thiere mit einer einzigen Art von Nahrungsmitteln zu füttern, um aus dem zur Erhaltung der ersteren nöthigen Gewichte dieser letzteren ihre nährende Kraft zu schätzen. Es war ihm wohl bekannt, dass kein Nahrungsmittel gedeihlich ist, sobald es anhaltend allein gereicht wird, selbst wenn es in dieser Weise lange Zeit das Leben erhalten kann. Er vertheilte die Thiere, mit denen er seine Versuche anstellen wollte, in mehrere Abtheilungen, brachte zuerst jede Abtheilung auf einen constanten und permanenten Gewichtszustand, indem er sie mit einem angemessenen Gemenge gewöhnlicher Nahrungsmittel füttern liess, dann ersetzte er einen bekannten Antheil dieser Nahrungsmittel, z. B. trockener Lucerne, durch diese oder jene Gattung von Wurzeln, deren Menge stufenweise vermehrt oder vermindert wurde, bis dass jede Abtheilung zu ihrem ursprünglichen Gewichte zurückgekommen war und sich dabei erhielt. Die Vergleichung der aequivalenten Mengen ergab ihm nun das Verhältniss der nährenden Kräfte der angewandten Nahrungsmittel unter den obwaltenden Bedingungen. Die Resultate, welche Herr *de Dombasles* in dieser Weise in Bezug auf die Schaafe erhielt, schienen ihm den Werth der Möhren als Nahrungsmittel sehr tief unter denjenigen herabzusetzen, welcher ihnen nach der allgemeinen Meinung der Landwirthe und sogar nach der Erfahrung derer zukommt, welche sie als Futter für die Pferde anwandten, wo sie den Hafer ersetzen können.

Indess muss man bemerken, dass Herr *de Dombasles* seine Schaafe mit rohen Möhren fütterte; aus dem was ich weiter oben erwähnt habe, ergiebt sich aber, dass in diesem Falle durch das Kauen nur ein kleiner Theil der innern Sub-

Digitized by Google

stanz der Stärkmehlkörner unmittelbar blos gelegt wird. Das Uebrige wird es erst durch Sieden. Nun ist aber nach den Beobachtungen von *Löwenhoeck* blos diese Substanz nährend. Möglich ist es, dass der Magen des Pferdes das Vermögen habe, sie von ihren Hüllen loszumachen, und dass der Magen des Schaafs einer solchen Anstrengung nicht fähig oder wenigstens nur unvollkommen fähig sey. In diesem Falle wird dieselbe Wurzel im rohen Zustand ungleich nährend für verschiedene Klassen von Thieren seyn. Man sieht daher, dass die Versuche des Herrn *de Dombasles* mit gekochten Wurzeln wiederholt zu werden verdienten; die Resultate könnten dann sehr verschieden von den früheren ausfallen. Wie dem auch sey, aus diesen Betrachtungen kann man immer schliessen, dass es, übereinstimmend mit dem in Flandern allgemein üblichen Verfahren, vernunftgemäss vorzuziehen ist, gekochte Wurzeln, anstatt roher, zur Nahrung des Viehs anzuwenden, indem durch das Sieden die Hüllen erweicht oder zerrissen werden, worin sich die gummiähnliche, nährende Substanz eingeschlossen findet, welche Herr *Persoz* und ich mit dem Namen Dexterin bezeichnet haben und deren Vorhandenseyn und Einlagerungsweise in den vegetabilischen Geweben Herr *Raspail* so genau bezeichnet hatte. Diese Anwendungen werden vielleicht als ziemlich unerwartete Folgerungen aus den Versuchen, welche zu ihrer Entstehung Veranlassung gaben, erscheinen; allein jede positive Richtung der Wissenschaften kann Fortschritte und Nutzen nach sich ziehen auch in der weitesten Entfernung. Eine mikroskopische Beobachtung, eine optische Eigenschaft, welche anfangs nur sonderbar und abstract erscheint, kann späterhin für Agricultur und Manufacturen wichtig werden *).

*) Die Abhandlung *Biot's* über die Circularpolarisation scheint noch nicht publicirt worden zu seyn; das bisher darüber Bekannte kann man unter anderen in *Fechner's* Uebersetzung von *Biot's* Lehrbuch der Physik und in den unter dem Titel: *Repertorium der Experimentalphysik* erschienenen Nachträgen dazu (Bd. II) nachlesen. Andere Puncte in vorstehender Abhandlung findet man in der nachfolgenden erläutert und aufgeklärt. *D. H.*

Digitized by Google

2. *Ueber die Veränderungen, welche Stärkmehl und Gummi unter dem Einflusse der Säuren erleiden,*

von

*Biot und Persoz**).

Nachdem einer von uns in den Phänomenen der circularen Polarisation ein empfindliches, die dermalige Beschaffenheit des Molecularzustandes der Körper, in denen diese Erscheinugen erkannt werden können, bezeichnendes Merkmal aufgefunden hatte: so war es interessant, die Anwendungen dieses Erkennungsmittels auch in solchen chemischen Processen zu verfolgen, wo die dem Versuch unterworfene Substanz allmälige Veränderungen erleidet, deren Fortschreiten und Vollendung zu beobachten man sonach hoffen darf. Zur Erreichung dieses Zweckes war es augenscheinlich nothwendig, dass die Substanz, welche der Einwirkung der chemischen Agentien unterworfen wurde, das Drehungsvermögen an und für sich und bevor sie noch den Einfluss jener Agentien erfahren hatte, besitze und auch bei allen, durch diese letzteren bewirkten, Umwandlungen zu besitzen fortfahre, nur mit Schwankungen in der Intensität und in der Richtung. Diese Bedingungen finden sich vollkommen realisirt in der Reihenfolge von Veränderungen, welche das Stärkmehl und das Gummi unter dem verlängerten Einflusse verdünnter Säuren erleiden; wir haben daher diese beiden Klassen von Erscheinungen zum Gegenstand unserer Beobachtungen gewählt.

Die anatomische Analyse der Kartoffelstärke, welche von Herrn *Raspail* mit dem Mikroskop angestellt worden, hat dargethan, dass die Theilchen, aus denen diese Substanz besteht, nicht einfache gestaltlose Staubkörner sind, wie man durch Zerreiben von unorganischen Körpern erhält; sondern, dass es wahre Organe sind, bestehend aus durchscheinenden, eiförmigen Kügelchen, welche im Innern eine Substanz von gummiartigem Ansehen enthalten,

---

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LII. S. 72—90 (entlehnt im Auszug aus den *Ann. du Muséum d'histoire naturelle*) übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

die von einer im Wasser unlöslichen Hülle umschlossen ist. Unsere Aufgabe ist es nun, die fortschreitenden und plötzlichen Veränderungen, welche dieses organische System bei seiner Umwandlung in Zucker unter dem Einflusse von verdünnten Säuren erleidet, zu untersuchen und mittelst der durch die Polarisation gegebenen Kennzeichen zu enthüllen. Von den Versuchen, welche wir in dieser Beziehung angestellt, wollen wir den folgenden anführen, welcher einen Begriff von allen übrigen geben wird.

Wir nahmen 500 Gr. Kartoffelstärke, 120 Gr. käufliche Schwefelsäure und 1390 Gr. destillirten Wassers. Nachdem die Säure, um ihrer Wirkung die Heftigkeit zu benehmen, mit einer hinreichenden Menge Wassers vermischt worden war, wurde sie bis zum Kochen erhitzt, und dann allmälig das, mit dem übrigen Theile des Wassers verdünnte, Stärkemehl hinzugefügt. Da diese Operation eine Temperaturerniedrigung des Gemisches zur Folge hatte, so wurde mit dem Erhitzen fortgefahren, bis ein hineingehaltenes hunderttheiliges Thermometer anzeigte, dass die Temperatur wieder bis auf 85° gestiegen war. Bei diesem Puncte ward das Gemisch in drei Theile getheilt, die wir mit *A*, *B* und *C* bezeichnen wollen. Den ersten *A* liess man erkalten; da er aber hierbei zu einer Gallerte erstarrte, so fand man sich veranlasst, um ihn bleibend flüssig zu erhalten, ihn aufs Neue bis 90° C. zu erhitzen. *B* ward bis 95° erhitzt; *C* bis 100°, wo die Flüssigkeit zu kochen anfing, und daher sogleich zurückgezogen wurde. Nachdem diese drei Portionen erkaltet waren, filtrirte man sie bei einer Temperatur von ungefähr 22° C. Sie liefen wasserhell durch und wurden den Polarisationsversuchen unterworfen. Alle drei zeigten lebhafte Farben und beträchtliche Drehungskräfte, welche durch rothes Glas hindurch gemessen wurden. Die beobachteten Werthe finden sich weiter unten angegeben. Um indess die Darstellung des Versuches zu vervollständigen, müssen wir hinzufügen, dass, nachdem *C*, welches bei 100° gekocht hatte, beobachtet worden, ein gemessener Theil davon genommen, zwei Stunden lang mit gehöri-

Digitized by Google

gem Wasserzusatze gekocht, dann auf das ursprüngliche Volum zurückgebracht, filtrirt und dessen Drehungsvermögen gemessen wurde. Die also erhaltene neue Flüssigkeit, welche sonach eine andere Beschaffenheit als die vorhergehenden besass, wollen wir mit *D* bezeichnen.

Tabellarische Uebersicht der Resultate.

Beschaffenheit der Flüssigkeit und Umstände, denen sie unterworfen wurde.	Farbe derselben, in einer Röhre von 152 Millim. Länge beobachtet.	Drehung nach Rechts, beobachtet durch das rothe Glas, ausgedrückt in Sexagesimalgraden.
A. Erstarrt nach Erhitzung bis 85°C. gallertförmig, bleibt aber nach dem Erhitzen bis 90° flüssig.	Weiss, mit einem schwachen Stich ins Grünliche.	+ 66°, 083
B. Bis 95° erhitzt.	Wie A.	+ 62°, 250
C. Bis 100° erhitzt.	Dessgl.	+ 41°, 389
D. C zwei Stunden lang gekocht und auf das ursprüngliche Volum zurückgebracht.	Dunkelroth.	+ 25°, 750
E. D ins Unbestimmte bei constant erhaltenem Volum gekocht.	Dieselbe Farbe.	ebenso.

Die beiden ersten Drehungen 66°,083 und 62,250 bieten nur eine Abweichung von $\frac{1}{15}$ dar, welche, wenn sie reell ist, wie wir Ursache haben zu glauben, auf eine etwas ungleiche Dauer des Filtrirens durch Filter von ungleicher Dichte beruhen kann. Diese Differenz steht indess in keinem Verhältnisse, weder mit der plötzlichen Reduction, welche sich bei 100° zeigt, noch auch mit der letzten, welche nach fortdauerndem Kochen bei constant erhaltenem Volum eingetreten ist. Auch standen die chemischen Versuche damit in Uebereinstimmung. In der That, es wurden von den drei Flüssigkeiten, *A*, *B*, *C*, gleiche Volume, jedes zu 72½ Kub. Centim., genommen, in gleiche Gefässe gethan und mit gleichen Quantitäten Alkohol versetzt; *A* und *B* gaben sofort einen beträchtlichen weissen pulverigen Niederschlag, *C* dagegen trübte sich sehr wenig.

Digitized by Google

Die aus *A* und *B* erhaltenen Niederschläge wurden sorgfältig durch Decantiren gesammelt, nachdem sie mit gleichen Dosen kalten Alkohols mehrmals gewaschen worden, dann in genau gewogene Schaalen gethan und neben einander in einem, auf der constanten Temperatur von 35° bis 40° C erhaltenen, Trockenofen verdampft. Nachdem sie hinreichend ausgetrocknet schienen, wurden sie von Neuem mit ihren Schaalen gewogen und nach Abzug des bekannten Gewichtes der letzteren fanden sich ihre Gewichte genau gleich. Die Flüssigkeit *C* gab bei gleicher Behandlung mit Alkohol keinen hinreichenden Niederschlag, um gesammelt und gewogen zu werden.

Aus diesem Versuche geht also hervor, dass bei den angegebenen Verhältnissen von Wasser, Schwefelsäure und Stärkmehl, die Temperatur, bei welcher das grösste Drehungsvermögen eintritt, zwischen 90° und 96° C. begrenzt ist. Ueber jene Grenze hinaus, zwischen 96° und 100°, erleidet dieses Drehungsvermögen eine plötzliche sehr beträchtliche Reduction, welche durch eine gewisse Zeit lang fortgesetztes Kochen noch vermehrt wird, wie man an *D* ersehen kann. Dann aber bleibt es bei demselben Grade der Intensität stehen, wie lange auch das Kochen fortgesetzt werde, wenn man nur, durch zuweiligen Ersatz des verdampften Wassers, eine bemerkliche Concentration der Säure verhindert, und zuletzt die Flüssigkeit auf das ursprüngliche Volum zurückbringt, bevor man das Drehungsvermögen misst. Von dieser Beharrlichkeit haben wir uns noch durch mehrere andere Versuche überzeugt, wo das Kochen des *D* analogen Antheils einen ganzen Tag hindurch fortgesetzt wurde.

Der eben beschriebene Versuch war mit Verhältnissen von Wasser, Stärkemehl und Säure angestellt worden, welche einer von uns durch frühere Beobachtungen als die günstigsten zur Umwandelung der Stärke in Zucker kennen gelernt hatte. Um indess unsere Begriffe über die seltsamen Phänomene jener dabei beobachteten plötzlichen Veränderungen festzustellen, glaubten wir den Versuch mit vergleichungsweise viel grösseren und viel geringeren Mengen

Digitized by Google

von Säure wiederholen zu müssen, um zu sehen, ob sich ähnliche plötzliche Veränderungen innerhalb verschiedener, aber ebenfalls bestimmter, Temperaturgrenzen wiederholen würden. Diess fand auch wirklich statt. Mit grösseren Säuremengen trat der permanent flüssige Zustand früher ein, und gleichzeitig entwickelte sich auch ein beträchtliches Drehungsvermögen, welches sich dann schnell verminderte als die Flüssigkeit bis zu einem gewissen, noch weit unterhalb des Siedpunctes befindlichen, Temperaturgrad erhitzt wurde. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur, fand eine zweite jählinge Reduction statt, ähnlich der bei *D* in obiger Tabelle. Von nun an brachte fortgesetztes Sieden bei constantem Volum keine fernere Veränderung hervor. Die durchlaufenen Phasen wären also dieselben, wie im vorhergehenden Versuche, nur folgten sie schneller auf einander und entsprachen anderen Temperaturgraden. Mit sehr verdünnter Säure erfolgten sie dagegen langsamer, begannen später, und das Sieden bei constantem Volum musste länger als eine Stunde fortgesetzt werden, um in der Flüssigkeit die zweite plötzliche Veränderung des Drehungsvermögens herbei zu führen.

Nachdem wir in solcher Weise diese Erscheinungen ausser Zweifel gesetzt hatten, versuchten wir nun auch die verschiedenen Producte zu isoliren, welche sich während dessen entweder erzeugt, oder entwickelt hatten, um die einem jeden derselben zukommenden physikalischen und chemischen Eigenschaften zu studiren.

Diese Producte theilen sich naturgemäss in drei Klassen. Zuerst kommen die, welche sich in dem Gemisch aus Stärkmehl und Säure bilden, bevor es noch den permanent flüssigen Zustand erreicht hat; dann folgen die auf dem Filter zurückbleibenden Substanzen, nachdem jener Zustand eingetreten ist; endlich kommt die lösliche, das Phänomen der Rotation äussernde Substanz, welche, in die filtrirte Flüssigkeit übergehend, darin später unter dem Einflusse von Wärme und Säure, eine Veränderung ihres Molecularzustandes erleidet, die sich durch eine plötzliche Abnahme ihres Drehungsvermögens kund giebt.

Digitized by Google

Um den Vorgang während der ersten Periode vollständig zu erforschen, haben wir den bereits beschriebenen Versuch ganz genau wiederholt. Nachdem das Stärkmehl mit der verdünnten Säure vermischt worden war, wodurch die Temperatur der Mischung auf 55° herabkam, haben wir nach je 5° Temperaturerhöhung eine kleine Portion des Gemisches herausgenommen und erkalten lassen, um sie unter dem Mikroskope zu beobachten. Die fortschreitende Wirkung der Säure zeigte sich uns folgendergestalt. Bei 55° C. erfolgte, im Augenblicke der Vermischung selbst, eine vollständige Ruptur einer kleinen Anzahl Stärkmehlkörner, die nun aufgesprungen und abgeplattet erschienen, während der übrige Theil derselben sich im natürlichen oder halb entleerten Zustande befand. Bei 60° fanden noch dieselben Erscheinungen statt. Bei 75° gestand die Flüssigkeit gallertförmig beim Erkalten und stellte ein Gemenge von entleerten Tegumenten und halbleeren oder noch unverletzten Stärkmehlkörnern dar, welche zwischen einer weissen pulverigen Materie zerstreut waren, die der Modification ähnlich ist, welche die lösliche Substanz durch Verweilen in kaltem Wasser erleidet, wie wir weiter unten zu bemerken Gelegenheit haben werden. Bei 90° bleibt die Flüssigkeit nach dem Erkalten klar, fast alle Kügelchen sind geborsten und zwar ziemlich vollständig. Auch bemerkt man keinen pulverigen Niederschlag mehr zwischen ihnen. Ueber diese Grenze hinaus, zwischen 92,5° und 100°, theilt sich die Flüssigkeit durch Filtriren in zwei Theile. Ein Theil geht klar und flüssig durch und bietet auch dieses Ansehen unter dem Mikroskope dar; höchstens bemerkt man darin einige zerstreute Bruchstücke von Tegumenten, welche durch die Poren des Filters gegangen oder zufällig auf andere Weise hineingekommen sind; aber ihre Menge ist kaum merklich. Untersucht man dagegen die auf dem Filter zurückgebliebenen Stoffe, welche, erkaltet, aber noch feucht, das Ansehen von Kleister darbieten, so findet man, dass sie aus zerrissenen Tegumenten bestehen, welche durch Antheile der auflöslichen Materie, die durch Erkalten unlöslich geworden, aneinander geklebt sind. Ein

Digitized by Google

solche Beschaffenheit besitzt wirklich auch der Kleister nach den Beobachtungen von *Raspail*, mit welchen alle von uns an dem Rückstande beobachteten physikalischen Modificationen in Uebereinstimmung standen. Ueberlässt man sie dem freiwilligen Austrocknen, so ziehen sie sich zu kleinen durchscheinenden Krumen zusammen, und stellen sich, nachdem sie, um die anhängende auflösliche Materie zu entfernen, mit schwachen Alkohol gewaschen worden, in Gestalt von Membranen dar, welche sich in lauem Wasser aufblähen, mit Kali zu einer Gallerte erstarren und durch Jod stark gefärbt werden. Werden sie nach diesen Waschungen mit Alkohol getrocknet, so bieten sie ein ganz hornähnliches Ansehen dar. Aber auch in diesem Zustand enthalten sie noch ein starkes Verhältniss auflöslicher Substanz, welche man ihnen durch anhaltendes Sieden mit destillirtem Wasser entziehen kann, und welche sich durch das grosse Drehungsvermögen, das sie dieser Flüssigkeit mittheilt, kund giebt. Durch Wiederholung dieser Operation gelangt man zu einem Puncte, wo auch ein mehrere Stunden lang fortgesetztes Kochen diesen Rückständen fast nichts Auflösliches mehr entzieht, was man daran erkennt, dass das Wasser keine merkliche Spuren von Drehungskraft mehr dadurch annimmt und durch Alkohol nicht mehr merklich gefällt wird. Gesammelt und getrocknet erscheinen sie jetzt unter Gestalt kleiner hornähnlicher Krumen, welche dem vollkommen ausgetrockneten Thonerdehydrate gleichen. Diess ist aber noch immer nicht die letzte Grenze der Zustände, worauf sie sich bringen lassen; denn fährt man fort, sie eine beträchtliche Zeit hindurch kochen zu lassen, so lösen sie sich endlich, wie schon *Raspail* beobachtete und wir es nach ihm bestätigt haben, vollständig in Kügelchen von ausnehmender Zartheit auf, zum Beweise, dass ihr dem Anscheine nach ununterbrochenes Gewebe in der That nur aus der Nebeneinanderlagerung einer unendlichen Menge solcher kleiner Kügelchen besteht. Vielleicht ist selbst die Art des Zusammenhanges der Membranen des Zellgewebes keine

Digitized by Google

andere, wodurch erklärlich würde, wie die alleinige Entwickelung dieser Elementarkügelchen, durch blose Abwechselungen in der relativen Stellung und in der Grösse, sämmtliche Gefässsysteme hervorzubringen fähig wäre.

Wenn man nun, von der Untersuchung des Kleisters zur Untersuchung der durch die Filter gegangenen wasserhellen Flüssigkeit übergehend, einen Tropfen davon unter dem Mikroskope betrachtet, so erblickt man keine oder fast keine Hüllensubstanz darin, mindestens wenn das Papier fein und zur Verengung seiner Poren zuvor mit destillirtem Wasser gewaschen worden ist. Die in dieser Flüssigkeit enthaltene, aus den Stärkmehlkügelchen abgesonderte Substanz ist in der That noch organisch, aber nicht mehr organisirt, und es bleibt folglich, um sie rein zu erhalten, nichts weiter übrig, als sie von der sauren Flüssigkeit zu trennen, was, wie uns scheint, am besten durch Fällung mittelst kalten Alkohols geschieht. In der That lässt sie sich nun sehr leicht durch Decantiren von den wässerigen Flüssigkeiten trennen, und stellt sich jetzt zuerst unter Gestalt einer weissen gelatinösen Masse dar, welche ein gewissermaassen seidenartiges und perlmutterglänzendes Ansehen, wie Fasergyps, hat. Wiederholt man aber die alkoholischen Waschungen und das Decantiren, erst in der Kälte, dann in der Wärme, bis alle Spuren freier Säure deutlich entfernt sind, so verändert sich dieses Aussehen, und der Rückstand ist ein weisses unfühlbares Pulver ohne Zusammenhang, welches, nachdem es durch eine schwache Erwärmung mittelst Aussetzens an die Sonne, oder in einem Trockenofen unter Glocken, welche mit lebendigem Kalk umgeben sind, vom Alkohol befreiet worden, zu festen farblosen Platten erstarrt, die vollkommen durchsichtig und wasserhell sind, wenigstens wenn die flüssige Schicht dünn genug ist, dass, ungeachtet der geringen Temperaturerhöhung, Abdampfung und Austrocknung rasch von Statten gehen. Denn wenn wegen Dicke dieser Schicht das Abdampfen langsam stattfindet und das Austrocknen sich in die Länge zieht, so erhält man blos durchscheinende oder auch ganz undurchsichtige Platten;

Digitized by Google

sey es nun, dass die Substanz, bevor sie trocken wird, partiell jene freiwillige Modification erfährt, die mit der Zeit in ihren Auflösungen vor sich geht, und auf welche wir später zurückkommen werden; oder dass bei der, schneller an der Oberfläche, als im Innern dicker Schichten von Statten gehenden, Austrocknung eine gewisse Quantität von Alkohol und Wasser in ihnen eingeschlossen bleibt, was ihre Durchsichtigkeit trübt.

Wenn die so erhaltene Substanz durch hinreichende successive Waschungen, sowohl mit kaltem, als auch heissem Alkohol, von aller Säure befreiet, und vollkommen rein und wasserhell erhalten worden ist, so wird sie vollständig und mit äusserster Leichtigkeit vom Wasser wieder gelöst. Diess liefert den Beweis, dass jene Substanz es ist, welche der sauren Flüssigkeit die an derselben beobachtete grosse Drehungskraft verleiht; denn diese Kraft findet sich in ihrer ganzen Intensität in den festen Platten wieder, wenn es gelungen ist, sie wasserklar zu erhalten, und geht auch ganz auf das Wasser über, worin man sie auflöst.

Wird dieser letztere Versuch mit gewogenen Mengen von der Substanz und vom Wasser angestellt, so findet man, dass das Moleculardrehungsvermögen derselben grösser ist, als das des Rohrzuckers, in dem Verhältnisse von 200 : 84; und zwar findet diess Statt, die Substanz mag nun mittelst kalter oder warmer, starker oder schwacher Säure, oder auch mittelst Kali's aus dem Stärkmehl ausgezogen worden seyn. Auch durch Erhitzung des Stärkmehls mit blosem Wassers können, wie schon Herr *Raspail* bewiesen, die Stärkmehlkügelchen zum Platzen gebracht und die Substanz daraus ausgezogen werden; allein es ist dann zu seiner vollständigen Ausziehung eine länger fortgesetzte Erhitzung nöthig, auch muss man grössere Quantitäten Wasser anwenden, damit die noch unversehrten Kügelchen nicht krumig zusammenbacken, vermöge der aus den geplatzten Kügelchen ausgeflossenen gummiähnlichen Substanz. Indess bleibt bei allen diesen verschiedenen Ausziehungsmethoden die innere Substanz

Digitized by Google

doch immer dieselbe, und man erhält sie vollkommen frei von dem chemischen Agens, welches zu ihrer Isolirung diente, was wir durch unwidersprechliche chemische Prüfungen ergründet haben. Wir nennen sie in diesem Zustande der Reinheit *Dexterin*, um damit die Richtung und die Energie ihres Drehungsvermögens anzudeuten; denn keine der bis jetzt bekannten organischen Substanzen bringt eine so starke Ablenkung der Polarisationsebene der Lichtstrahlen zu Wege.

In der Hitze erleidet das Dexterin eine vollständige Zersetzung, und liefert alle die gewöhnlichen Producte der Zersetzung vegetabilischer Substanzen: als Wasser, Kohlensäure und Wasserstoff. Stickstoff haben wir nicht aufgefunden. Es ist löslich in kaltem, noch leichter in heissem Wasser. In beiden Fällen verhält sich die Lösung neutral gegen Reagenzpapiere; sie wird durch Alkohol und basisch-essigsaures Blei gefällt. Durch wässerige Jodlösung wird sie weinroth gefärbt. Mit Bierhefe in Berührung gesetzt, geht sie in weinige Gährung über, und durch den Einfluss der Säuren verwandelt sie sich in Zuckersyrup. Dieser letztere Umstand war es also, welcher in unseren Versuchen die jählinge Abnahme des Drehungsvermögens herbeiführte. In der That, sobald in den Versuchen, dessen Einzelnheiten weiter oben beschrieben worden sind, die saure Flüssigkeit, nachdem sie einmal Siedehitze erlangt hatte, und zehn Minuten lang in dieser Temperatur erhalten worden war, durch Alkohol fast nicht mehr gefällt wurde, war auch der Zucker fertig. Wurde nämlich alsdann ein Theil der Flüssigkeit mit Kreide gesättigt, filtrirt und durch Verdampfen concentrirt: so gestand der Rückstand zu einer körnigen Masse vom Ansehen des Stärkzuckers. Nun verhält sich aber in der That das Drehungsvermögen des Stärkezuckers zu dem des Dexterins wie 3 : 10, wodurch die plötzliche Abnahme dieser Kraft in dem Augenblicke, wo die Zuckerbildung vor sich geht, hinreichend erklärt wird. Auch der Zucker, welchen man nach der zweiten Reduction des Drehungsvermögens aus der Flüssigkeit erhält, ist dem Stärkezucker ähn-

Digitized by Google

lich; doch haben wir bis dahin noch nicht Zeit gehabt, darzuthun, ob diese beiden, aus zwei Flüssigkeiten von ungleichen Drehungskräften erhaltenen, Producte identisch oder verschieden sind.

Wenn man eine filtrirte, ganz klare Auflösung des Dexterins in Wasser, bei Zutritt oder Abschluss der Luft, sich selbst überlässt, so bildet sich allmälig ein weisser pulveriger Niederschlag, welcher ganz das Ansehen von Inulin hat und unter dem Mikroskope keine Spur von Stärkmehltegumenten darbietet, wie wir denn auch in der That gesehen haben, dass das reine Dexterin keine merkliche Spur von diesen Tegumenten enthält. Es ist indess auch kein Inulin, indem die Auflösung des letztern in heissem Wasser die Polarisationsebene links kehrt, die Auflösung dieses Niederschlages in heissen Wasser dagegen rechts. Derselbe ist demnach eine eigenthümliche Modification, welche das Dexterin durch seinen Aufenthalt im Wasser erleidet. Merkwürdigerweise zeigt er aber, wenn man ihn einmal solchergestalt mit Hülfe der Wärme wieder aufgelöst hat, nachher eine viel geringere Neigung aus der erkalteten Auflösung wieder niederzufallen; doch ist uns unbekannt, ob ihm vielleicht durch Wiederholung dieser Operation jene Neigung ganz entzogen werden könne. Das also modificirte Dexterin scheint uns ganz identisch zu seyn mit dem Producte, welches *Th. v. Saussure* Amidin genannt hat, und von dem er annimmt, dass es zwischen der gummiähnlichen Substanz und dem Amylum mitten inne stehe.

Von solcher Art sind die Versuche, welche wir über die Umwandelung des Stärkmehls in Zucker unter dem Einflusse verdünnter Säuren gemacht haben; denn auch Salpetersäure lieferte uns ähnliche Resultate. Sie reichen hin, um die fortschreitenden Phasen dieser Metamorphose zu zeigen. Zuerst bringt die Säure unter dem Einflusse der Wärme ein Zerreissen der Tegumente der Stärkmehlkügelchen zu Wege und legt die innere Substanz blos; dann, ihre Wirkung auf diese letztere selbst ausdehnend, wandelt sie mit einem Male den Molecularzustand derselben

Digitized by Google

in den des Stärkezuckers um, ohne dabei dem neugebildeten Product etwas von ihrer eigenen Substanz abzutreten.

Nach dem Stärkmehle bot sich das arabische oder Senegalgummi naturgemäss unseren Versuchen dar, da es unter gleichen Einflüssen sich ebenfalls in Zucker umwandelt. Wir unterwarfen es daher einer ähnlichen Behandlung und beobachteten die während dessen im Drehungsvermögen hervorgebrachten fortschreitenden oder plötzlichen Modificationen. Aber die Verschiedenheit der Zusammensetzung erzeugte in dem Gange dieser Erscheinungen auch entsprechende Abweichungen.

In der That, ohne eine regelmässige Organisation zu besitzen, ist auch das reinste arabische Gummi weit entfernt ein einfaches chemisches Product darzustellen. Man erkennt stets die Gegenwart von Kalk und von anderen zufälligen Beimischungen darin, welche, mit der angewandten Säure successive Verbindungen eingehend, ihre Abscheidung durch stufenweise fortschreitende Erscheinungen kund thun, wie wir es in der That auch beobachtet haben.

789 Grm. auserlesenes arabisches Gummi, so rein als es sich erhalten liess, wurden in 1724 Grm. Wasser gelöst. Diese Lösung, in einer Röhre von 160 Millim. Länge beobachtet, bewirkte eine Drehung der Polarisationsebenen der rothen Strahlen von 12°,4 nach Links. Mit 150 Grm. käuflicher Schwefelsäure, welche mit ungefähr 200 Grm. Wasser verdünnt war, gemengt, trübte sich diese Auflösung und setzte bei dreistündiger Ruhe schwefelsauren Kalk ab, welcher durch ein Filter abgesondert ward. Die filtrirte, wasserhelle Flüssigkeit wurde jetzt, mit Berücksichtigung der Verdünnung, welche durch dem Säurezusatz hervorgebracht worden war, auf ihr Drehungsvermögen untersucht und letzteres von 12°,4 auf 12° reducirt gefunden. Sie wurde jetzt stufenweise, bei fortwährend eingetauchtem Thermometer, erhitzt und von Zeit zu Zeit Portionen herausgenommen, um ihre Drehungskräfte zu beobachten. Alle diese Portionen fuhren fort beim Erkalten einen Absatz zu liefern, welcher aber nicht mehr schwefelsaurer Kalk, sondern eine flockige Materie war, deren

Digitized by Google

Menge mit steigender Temperatur abnahm. Gleichzeitig verloren sie auch immer mehr die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden, und änderten auch ihre Farbe. Endlich nach anhaltend fortgesetztem Kochen bei constant erhaltenem Volum opalisirten sie kaum noch durch Alkohol. Diese Veränderungen in der chemischen Beschaffenheit waren von entsprechenden Veränderungen in dem Drehungsvermögen begleitet. Denn dieses, welches angegebenermassen erst 12° nach Links, oder wie wir zu schreiben pflegen, — 12° war, ging allmälig bei 50,5° C. in — 9°,4; bei 70° in — 4°,8; dann plötzlich bei 96° vor dem Kochen in + 25°,3 über, und erlangte mithin plötzlich ein Drehungsvermögen nach Rechts von viel grösserer Stärke, als es ursprünglich nach Links betragen hatte. Nach dieser Umkehrung verursachte eine fernere Temperaturerhöhung, selbst fortgesetztes Sieden bei constant erhaltenem Volum, durchaus keine weitere Veränderung. Dennoch ist dieser Beharrungszustand von physischen und chemischen Modificationen begleitet, welche beweisen, dass die fortgesetzte Berührung mit der Säure, verbunden mit einer anhaltend hohen Temperatur, die moleculare Constitution der Auflösung allmälig ändert. Denn wenn diese bis zu dem Puncte gelangt ist, nicht mehr merklich durch Alkohol gefällt zu werden, so zeigt sie sich, nach Sättigung der Säure, Filtriren und Concentriren, vollständig in gährungsfähigen Zucker verwandelt, während sich vor diesem Zeitpunct, im Augenblicke wo das Drehungsvermögen durch einen plötzlichen Sprung sich von Links nach Rechts gekehrt hat, die aufgelöste Materie durch Alkohol als eine weisse Substanz niederschlagen lässt, welche dem Ansehen nach dem Dexterin gleicht, aber, gut mit Alkohol gewaschen und ausgetrocknet, das Ansehen des reinsten Gummi's wieder annimmt und mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, was das Dexterin nicht thut. Wir schlagen vor, diesem Producte den Namen *Gummi-Dexterin* beizulegen, um gleichzeitig seinen Ursprung, seine Aehnlichkeit mit dem Dexterin und die Richtung seiner Drehung, wenn es in der sauren Flüssigkeit aufgelöst ist, zu bezeichnen. Ob

Digitized by Google

sie ihr Drehungsvermögen nach Rechts auch noch nach dem Festwerden behält, haben wir nicht untersucht.

Ebenso haben wir die flockige Substanz isolirt, welche sich nach Entfernung des schwefelsauren Kalks allmälig aus der sauren Flüssigkeit abscheidet. Um diese Materie zu reinigen, haben wir sie, zur Entfernung des Gummi-Dexterins erst mit säuerlichem Wasser gewaschen, dann mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron gekocht, dessen Basis durch Doppelzersetzung mit den Kalksalze, wenn solches noch in den Flocken gegenwärtig ist, schwefelsaures Kali oder Natron bildet, während der kohlensaure Kalk niederfällt und abgesondert werden kann. Dann bleibt nur noch übrig, das Decantiren und Waschen mit saurem Wasser zu wiederholen, um die auflöslichen Salze allmälig zu entfernen, während die Flocken gefällt bleiben, was der Fall ist, so lange das Wasser, worin sie sich befinden, ein Salz oder eine Säure enthält. Will man aber nachher das Waschen noch mit reinem Wasser fortsetzen, so lösen sie sich vollständig darin auf, indem sie ihm dieselbe Kleberigkeit wie natürliches Gummi mittheilen, aber zu unserer grossen Verwunderung durchaus kein merkliches Drehungsvermögen verleihen.

Alle diese Zustandsänderungen, welche in dieser Weise unter dem Einflusse der Wärme binnen einigen Augenblicken vor sich gehen, erfolgen mit der Länge der Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Theil der sauren Flüssigkeit, die, wie bereits angegeben, vor dem Erwärmen ein Drehungsvermögen von 12° nach Links äusserte, wurde an demselben Tage, den 9. September, in eine Flasche verschlossen und ihrer eigenen Reaction überlassen. Am 25. October bemerkte man, dass sich ein beträchtlicher, flockiger Absatz darin gebildet hatte und dass sie gleichzeitig vollkommen wasserhell geworden war. Der grösste Theil der klaren Flüssigkeit ward durch Decantiren abgesondert und in einer Röhre von 152 Millim. Länge beobachtet; sie zeigte sich ganz wirkungslos auf den polarisirten Strahl. Abermals sich selbst

Digitized by Google

überlassen, fuhr sie fort, Flocken abzusetzen, wiewohl in minder beträchtlicher Quantität, als vorher, und blieb dabei wasserhell. Am 21. December wurde sie wiederum in derselben Röhre von 152 Millim. beobachtet; sie äusserte jetzt eine unzweifelhafte Drehung nach Rechts $= + 3^{\circ},22$. Ob sie so fortschreitend bis zu der Grenze des Drehungsvermögens nach Rechts, welche sie durch Sieden augenblicklich erreicht, gelangen wird, werden uns fernere Beobachtungen lehren.

---

3. *Vermischte Bemerkungen über Zucker, Stärkmehl, Moosstärkmehl und Inulin,*

nach Beobachtungen der H. H. *Pelouze*, *Payen*, *Persoz*, *Leroy*, *Chevallier* und *Raspail* zusammengestellt

vom

Herausgeber.

Herr *Pelouze* hat der *Société de Pharmacie* in ihrer Sitzung am 10ten April 1833 angezeigt, er habe, in Verbindung mit Herrn *Malaguti*, beobachtet, dass der Rohrzucker, wenn man ihn mit Wasser viele Stunden lang anhaltend einer Temperatur von 95 bis 99° aussetzte, gänzlich zerstört und in eine Substanz umgewandelt wurde, mit deren Untersuchung sie gegenwärtig beschäftigt sind. (*Journ. de Pharm.* Mai 1833. S. 256.) Diese Beobachtung erscheint besonders für die Zuckersiedereien von grosser Wichtigkeit, und macht das Sieden im luftverdünnten Raume, nach Art englischer Zuckersiedereien, doppelt empfehlungswerth.

Die Herren *Payen* und *Persoz* haben der Pariser Akademie ihre Auffindung eines neuen einfachen Verfahrens zur Darstellung des *Dexterins*, als Frucht einer noch unvollendeten Arbeit, vorläufig angezeigt. (*Journ. de Chim. méd.* April 1833. S. 208—210.) „Bei der Prüfung der Reaction eines sehr kleinen Antheils der löslichen Producte der Keimung auf das Stärkmehl", heisst es dort, „haben wir eine saubere Scheidung der innern Substanz von den Tegumenten wahrgenommen. Diese letztere, welche sehr

Digitized by Google

leicht abgesondert werden können, nehmen das unangenehm schmekende Princip, welches gewisse Stärkmehlarten charakterisirt, mit hinweg. Man erhält die nährende Substanz in freiem Zustande, blos mit ein wenig Zucker verbunden. Erstere zeigt gegen Reagentien und bei Polarisationsversuchen dieselben chemischen Eigenschaften und dieselbe Drehung, wie das in anderer Weise gewonnene Dexterin. Dexterin und Zucker, welche sich leicht von einander scheiden lassen, besitzen, mit einander verbunden sowohl, als gesondert, einen angenehmen Geschmack und Eigenschaften, welche uns gestatteten, bereits eine grosse Anzahl wichtiger Anwendungen vorauszusehen und einige derselben zu bewähren. Die Analogie zwischen den Eigenschaften des Dexterins und denen mehrerer Gummiarten macht uns glauben, dass es diese letztere mit Vortheil werde vertreten können bei Appretirung der Zeuge, Verdickung der Beitzen, Gummirung der Farben, Darstellung der Filze und verschiedenen pharmaceutischen Zubereitungen. Die Abwesenheit der Tegumente erleichtert ohne Zweifel die Assimilation der innern Substanz des Stärkmehls, indem sie dieselbe zugleich von jeden unangenehmen Geschmack befreiet, und scheint uns daher dem Dexterin in vielen Fällen den Vorzug vor den als Nährmittel geschätztesten Stärkmehlarten zu sichern. Als leicht verdauliches und nahrhaftes Nährmittel wird es einer Menge Speisen zugesetzt werden, und namentlich in die Zusammensetzung des Brodes und stärkmehlhaltiger Teige übergehen können. Das unmittelbar erhaltene Gemenge wird ein wohlfeiles und angenehmes Nahrungsmittel darbieten, welches, der Verbindung mit vielen anderen, ihres eigenthümlichen Geschmackes wegen beliebten, Speisen fähig, dieselben zugleich nährender und leichter verdaulich machen wird. In diesem rohen Dexterin wird man ein nützliches Verbesserungsmittel schwacher, zur Darstellung von Cider, Wein und Essig bestimmter, Säfte finden. Die genaue Bestimmung der vorerwähnten Erscheinungen wird die Erklärung der scheinbaren Anomalien erleichtern, welche man bei Dar-

Digitized by Google

stellung des Biers und des Alkohols beobachtet hat; sie wird die Mittel liefern, diese Arbeiten mehr zu regeln und mit grösserem Vortheil auszuführen. Endlich wird ein so einfaches Mittel, das Stärkmehl löslich zu machen und von seinen Hüllen zu befreien, in die Analyse der Mehlarten und mehrer anderer vegetabilischen Producte einen bis dahin unbekannten Grad von Genauigkeit einführen."

Herr *Leroy*, Apotheker zu Brüssel, theilte der *Soc. de Chim. méd.* zu Paris in ihrer Sitzung am 10 April einige Versuche mit, aus welchen hervorgehen soll, dass die Gegenwart von Wasser erforderlich sey, um die Bläuung des Stärkmehls durch Iodin zu bewerkstelligen. In Alkohol wird die Stärke nur dunkelbraun gefärbt; Zusatz von Wasser bringt die blaue Farbe zum Vorschein. Bei dieser Gelegenheit bemerkte Herr *Chevallier*, dass er bei einer in Gemeinschaft mit Herrn *Boys de Lourg* unternommenen Arbeit über die mit Stärkmehl vermischten Mehlarten, welche jederzeit feucht sind, wahrgenommen habe, dass dieselben in Berührung mit Iodindämpfen eine braune Farbe annehme, während die Kartoffelstärke sich unter diesen Umständen blos goldgelb färbt. Aus dieser Thatsache glaubte er folgern zu müssen, dass die Verbindung des Iodins mit der Stärke (*jodure d'amidon*) an und für sich eine gelbe Farbe besitze, beim Verschlucken von Wasser und Uebergang in den Hydratzustand (*jodure hydraté*) aber eine blaue Farbe annehme. Das gelbe Iodür färbte sich nämlich bei Berührung mit einem befeuchteten Röhrchen augenblicklich blau.

Herr *Raspail* verwirft in seinem *Nouveau Système de Chimie organique, fondé sur des méthodes nouvelles d'observation* (Paris 1833 gr. 8. mit 12 Kpfrtafeln. Pr. 10 Fr.) überhaupt alle Angaben der Chemiker über chemische Verbindungen des Stärkmehls mit Basen, Säuren und anderen Substanzen als Irrthümer. „Das Iodin bildet kein Iodür im eigentlichen Sinne des Wortes mit dem ganzen Stärkmehle", sagt er in dieser Beziehung unter anderen (a. a. O. S. 27), „es färbt dasselbe blos, indem es auf der Oberflä-

Digitized by Google

ehe eines jeden Kügelchen vermöge desselben Mechanismus haftet, kraft dessen es die übrigen organischen Gewebe, als Flachs, Baumwolle, Wolle u. s. w. gelb färbt". — „Die Analogie", heisst es ferner S. 29, „gestattet uns keinen Augenblick, daran zu zweifeln, dass die Färbung des löslichen, wie des unlöslichen Stärkmehles durch das Iodin einer der wesentlichen Organisation jener Körper fremden Substanz zuzuschreiben sey, von welcher man sie vielleicht befreien könnte, ohne Verlust eines ihrer übrigen Charaktere". *Raspail* unterstützt diese Ansicht durch folgende Gründe: 1) blose Temperaturerhöhung und 2) freiwillige Gährung rauben den Stärksubstanzen die Eigenschaft sich mit Iodin blau zu färben, ohne sonstige wesentliche Veränderung ihrer physischen und chemischen Beschaffenheit; 3) einige Pollenkörner werden im Innern blau gefärbt vom Iod, ohne eine Spur von Stärkmehl zu enthalten, so wie auch mehrere andere Substanzen, z. B das Guajac, eine ähnliche Färbung damit annehmen; 4) Ammoniak coagulirt und fällt die lösliche Stärkmehlsubstanz in der Siedhitze, das überstehende Wasser wird dessenungeachtet vom Iodin noch blau gefärbt; 5) im Fortgange der Keimung der Getreidekörner tritt ein Zeitpunct ein, wo die Stärkmehlsubstanz nicht mehr von Iodin gefärbt wird; und endlich 6) giebt es dem Stärkmehl ganz ähnlich organisirte und zu gleichen Functionen bestimmte Körnchen, welche von Iodin nicht blau gefärbt werden.

Das *Moosstärkmehl*, bemerkt *Raspail* S. 57 ff., wird vom Iodin nicht blau, sondern zwischen braun und grün gefärbt; indess rührt diese scheinbare Verschiedenheit von der gewöhnlichen Stärke nur von dem Bereitungsverfahren und der dadurch erlittenen Veränderung her. Kocht man nämlich das möglichst verkleinerte, zuvor gereinigte isländische Moos mit einem Ueberschusse von Wasser aus und lässt man diese Abkochung einige Tage lang an einem ruhigen Orte stehen, bis ein flockiger Niederschlag sich abgesondert hat, der nach *Raspail* den Bitterstoff und den grössten Theil des Färbestoffs, umhüllt von einem coagulirten Schleim enthält, zu dessen schnellerer Entfernung man die Flüssigkeit am besten mit Thierkohle und Eiweiss klärt und wiederholt aufkocht: so erhält man eine möglichst reine Auflösung der löslichen Moosstärke, welche, wie gewöhnliche Stärkmehllösung, von Iodin blau gefärbt wird. Eben so nehmen die ganzen Flechten in einer Iodinlösung bald eine blaue oder violette Farbe an, welche mit der Zeit so dunkel wird,

Digitized by Google

dass sie fast braun erscheint. Nach dem Trocknen sehen sie so den Iodin liefernden Fucusarten täuschend ähnlich, verlieren auch an der Luft nicht ihre Farbe, die indess unter Wasser bald wieder verschwindet, indem die ursprüngliche Färbung der Flechten wiederkehrt. Isolirt scheinen sich die Kügelchen des Moosstärkmehls indess nicht darstellen zu lassen; vielmehr sind die Tegumente desselben so fest in dem Gewebe der Flechten eingeschlossen, dass sie auch nach dem Kochen darin zurückbleiben.

Das *Inulin* ist, nach *Raspail* (a. a. O. S. 72 ff.), vom gewöhnlichen Stärkmehle wesentlich nur verschieden durch die *gelbe* Färbung, welche es, mit Iodin versetzt, annimmt. Die übrigen der angeblichen Unterschiede beruhen entweder auf Irrthum, wie die Behauptung, dass es bei trockener Destillation kein empyreumatisches Oel liefere, oder sie sind unwesentlich und zum Theile blos eine Folge der Ausscheidungsmethode. So sey es allerdings wahr, dass kochendes Wasser keinen Kleister damit bilde, aber nur in Folge der Rigidität der Tegumente der Inulinkügelchen, welche das Anschwellen derselben verhindert; ihre Tegumente dehnen sich nämlich im kochenden Wasser wohl tausendmal weniger aus, als die des gewöhnlichen Stärkmehls, bei dessen verschiedenen Sorten jedoch in dieser Beziehung ohnehin schon an und für sich grosse Verschiedenheit wahrgenommen werden. Auch ist die angebliche Lösung des Inulins in kochendem Wasser nur eine scheinbare; vielmehr werden die kleinen Inulinkügelchen darin meist nur suspendirt. Diese Kügelchen sind ausserordentlich klein; ihr Durchmesser beträgt kaum $\frac{1}{100}$ Millimeter, während die des Kartoffelstärkmehls $\frac{1}{8}$, die des Waizen- und Roggenstärkmehls $\frac{1}{20}$ Millimeter, die Stärkmehlkügelchen aus den Rhizomen von *Iris florentina* im October $\frac{1}{20}$, im Juni hingegen nur $\frac{1}{100}$, und bei dem Perispermium von *Panicum miliaceum L.* sogar nur $\frac{1}{400}$ Millimeter im Durchmesser halten, abgesehen von den kleinsten Körnern verschiedener Stärkmehlarten, deren Grösse oft ausserhalb der Grenze unserer Beobachtungsmittel liege. Diese ungewöhnliche Kleinheit einerseits, so wie anderseits das durch Umhüllung der Kügelchen von dickem Schleime gegen das doppelte verminderte specifische Gewicht, und vielleicht auch die Tenacität der Organe, in welchen die Inulinkörnchen eingeschlossen, sey Ursache, dass die Darstellung des Inulins durch Behandlung mit kaltem Wasser nicht gelingen wolle; durch die Anwendung von kochendem Wasser werde aber ein theilweises Platzen der Inulinkügelchen

Digitized by Google

verursacht, und in Folge dessen, durch das Ausfliessen der innern löslichen Substanz, das Verkleben der einzelnen Körner zu zusammenhängenden, minder leicht zerreiblichen Massen, als die des gewöhnlichen Stärkmehls, bewirkt. Die theilweise Löslichkeit des Inulins in kaltem Wasser sey aus demselben Grunde erklärlich; theilweise sey dieselbe aber nur scheinbar und beruhe lediglich auf einer feinen Suspension. Zugleich sey auch das geringere specifische Gewicht hiervon mit herzuleiten, indem sich die entleerten Tegumente theils mit Luft, theils mit specifisch leichterem Wasser anfüllen. Die von *Pelletier* und *Caventou* behauptete innige Verbindung des Inulins mit dem Stärkmehl aber sey von der Art, dass man eben so wohl eine innige Verbindung von Stärkmehl mit Flusssand, mit Glimmer u. dergl. annehmen könne, insoferne diese Körper in der That niemals niederfallen, „*wenn das Stärkmehl vorwaltet*, d. h. *wenn es zu Kleister verdickt ist.*"

Bemerkt zu werden verdient hierbei endlich noch, dass Herr Professor *Liebig* in den *Ann. der Pharm.* Bd. II. S. 235 ff. das Inulin auch durch Behandlung mit kaltem Wasser aus den zerriebenen Wurzelknollen der Georginen, und zwar ganz in ähnlicher Weise, wie das Stärkmehl aus den Kartoffeln gewonnen wird, darzustellen gelehrt hat; indess scheidet sich das Inulin dabei oft, in Folge des reichlichen Eiweissstoffgehaltes dieser Wurzeln, sehr schwierig aus. Dann muss man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzen, den coagulirten Eiweissstoff abschäumen, und kann nachher das, aus der heissen Flüssigkeit als ein weisser Brei sich niederschlagende, Inulin, leicht vollständig auswaschen, obwohl nicht auf einem Filter, dessen Poren es, in Folge der Feinheit seiner Kügelchen, schnell verstopft. Die Ausbeute zeigte sich indess sehr verschieden; einige Knollen lieferten fast die Hälfte ihres Gewichtes feuchtes Inulin, andere kaum eine Spur. *Raspail* führt (S 73) an, dass die Wurzeln der Georginen 10, des Alant 11¼, des Leontodon taraxacum 12 und des Cichorium Intybus 12¼ Proc. Inulin nach der gewöhnlichen Methode geliefert hätten.

Digitized by Google

Anhang.

Extrait du Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem, pour l'année 1833.

La Société a tenu sa 80ième Séance annuelle le 18 Mai. Elle a jugé digne de la medaille d'or un Mémoire Hollandais sur la transfusion du sang, par *G. J. Pool*, Docteur en Médecine à Amsterdam.

La Société a jugé à propos de répéter les dix questions suivantes, pour y répondre

Avant le premier Janvier 1835.

I. „Quelle est la meilleure construction des Phares, destinés à être vus de très-loin dans des nuits obscures par les navigateurs? — La Société demande, que l'on réunisse et que l'on compare tout ce qui a été fait et proposé concernant cet objet en d'autres pays, surtout en *Angleterre*, en *France* et en *Italie*; et que l'on discute à fond les question suivantes: 1°. quel moyen d'éclairage mérite la préférence, celui par des lampes, dites d'Argant, — celui par le gas, préparé de houille, d'huile, ou de quelque autre substance, ou celui par la chaux, tenuë incandescente au moyen de la combinaison d'oxygène et d'hydrogène? — 2°. Quels sont les meilleurs moyens de réunir la lumière dans un ou plusieurs faisceaux? Des lentilles de verre à échelons, ou autres méritent-elles la préference, ou faut-il choisir des miroirs paraboliques, ou autres, ou bien devra t-on combiner les lentilles avec les miroirs, et quelle doit être la construction tant des lentilles, que des miroirs? et 5°. la lumière doit-elle être continue et non colorée, dirigée toujours vers le même point de l'horizon; ou bien doit-elle alterner avec une obscurité complette, ou avec une lumière colorée, et par quel mécanisme peut on imprimer aux instrumens d'éclairage les mouvemens nécessaires pour produire cette alternation?"

II. „D'où a-t-on reçu la première connaissance des propriétés médicinales de plusieurs médicamens simples, soit animaux, végétaux ou fossiles?" On désire connoitre l'histoire, surtout de ces medicamens qui sont reconnus être vraiment spécifiques, et qui ne sont pas d'une origine trop ancienne, pour en faire la recherche.

Les sources, d'où l'on saura tirer l'histoire de la decouverte de quelques remèdes et de la confirmation de leur propriétés médicales, doivent être exactement citées.

Digitized by Google

III. „Quelle est la meilleure méthode de préparer la *Salicine*, découverte, il-y a quelques années, dans l'écorce de quelques Saules et Peupliers? Comment ce principe peut-il en être retiré et purifié de la manière la plus facile et la moins dispendieuse? Quelles sont les espèces de Saule et de Peuplier qui en fournissent la plus grande quantité? Quels sont les caractères et les moyens de connaître sa pureté? Et quelle est la nature des corps composés, que la Salicine peut former avec d'autres substances?"

IV. „Comme la culture de la *Rubia Tinctorum* et la préparation de la Garance sont d'une grande importance pour l'industrie de quelques Provinces, et qu'en Belgique et ailleurs l'on a taché depuis peu de donner par une préparation plus soignée un plus haut degré de perfection à cette matière colorante, en même temps qu'en *France* l'on a essayé de séparer le principe colorant rouge de la Garance, afin de l'employer comme matière colorante purifiée; l'on demande: „1°. Comment peut-on, soit par une culture plus soignée de la *Rubia Tinctorum*, soit par une préparation perfectionée de la Garance, améliorer cette matière colorante? Et 2°. est il possible de séparer le principe colorant, dit *Alizarin*, des autres principes composans de la plante par une opération peu couteuse? Et en cas de réponse affirmative: comment ce principe peut-il être employé comme matière colorante?"

V. „Est-ce que les expériences et les observations, sur les quelles *M. Dutrochet* a fondé une explication de l'ascension et du mouvement des sucs dans les plantes, sont entièrement confirmées, lorsqu'elles sont répétées et multipliées? Pourroit-on, dans ce cas, considérer, comme bien fondée, l'explication que *M. Dutrochet* en a deduite? Peut-on appliquer cette explication non seulement à l'ascension et aux autres mouvemens des sucs non préparés des plantes, mais aussi aux sucs préparés, qui sont nommés *sucs propres* par *Malpighius*, et auxquels les derniers physiologistes ont donné le nom de sucs vitaux? Jusqu'à quel point pourra-t-on confirmer cette théorie de *M. Dutrochet* par des expériences faites sur quelques plantes mêmes?"

VI. L'importance de l'analyse chimique des végétaux ayant été suffisamment prouvée, dans les derniéres années, surtout par la découverte de plusieurs principes utiles, que les vétégaux renferment; et le résultat déjà obtenu de ces recherches faisant espérer, que lorsqu'elles seront poursuivies, on sera conduit à d'autres découvertes non moins importantes, la Société demande: „une instruction succincte et claire de l'analyse chimique des vétégaux, ainsi que l'indication des réactifs les plus propres à connaître la composition particulière et les principes les plus essentiels des plantes sans qu'on ait besoin d'en faire l'analyse complète?"

La Société désire en même temps, qu'on tâche de détermi-

Digitized by Google

ner, jusqu'à quel point un tel examen chimique peut servir à mieux définir les familles naturelles des plantes, par rapport á la structure, comparée avec la composition matérielle.

VII. „Quel est l'état actuel de la connaissance des cavernes dans les montagnes calcaires, dont on a examiné un grand nombre depuis le commencement du siècle actuel, surtout pour observer, quels ossemens d'animaux, antérieurement existans, s'y trouvent en plus ou moins grande quantité, et quelle y est leur position? Peut-on trouver, dans ces cavernes, ou dans la situation des ossemens, des signes, dont on pourra déduire, à quoi il faut l'attribuer, que les ossemens de quelques mammifères se trouvent entassés en si grande quantité dans quelques cavernes?"

On désire en reponse à cette question une énumeration de toutes les cavernes de montagnes calcaires, examinées jusqu'ici, soit qu'on y ait trouvé des ossemens fossiles ou non; comme aussi une déscription des ossemens différens qui s'y trouvent, et en quoi la position de ceux-ci diffère dans les cavernes différentes, et tout ce qu'on aura observé de plus à leur égard. — On désire aussi une déscription des couches de terrains différentes que se trouvent dans ces cavernes.

VIII. „Qu'est ce qu'on sait actuellement à l'égard des restes humains que l'on trouve dans l'état fossile? Est ce que les ossemens d'hommes, que l'on trouve en quelques endroits, soit dans des couches pierreuses, soit dans un terrain meuble, mêlés avec ceux d'autres animaux dont les espèces n'existent plus, doivent être rapportés avec ceux-ci à la même époque géologique ou bien à un tems postérieur?"

La réponse à cette question doit contenir le rapport, la description et une comparaison exacte de tous les objets, relatifs au sujet de la question, et observés dans plusieurs pays; et lorsqu'il sera suffisamment prouvé, que ces restes humains datent d'une époque postérieure, on devra déterminer, si dans ce cas, on peut supposer avec raison, que ces ossemens n'existent pas non plus ailleurs parmi les os fossiles d'autres animaux d'espèces éteintes, ou bien si le jugement là-dessus doit rester suspendu jusqu'à ce que des recherches ultérieures à faire dans plusieurs contrées de la terre aient fourni plus de matériaux et plus d'éclaircissemens sur cette matière?

IX. „Quelle est dans les *Pays-Bas* la position géologique relative des couches de débris végétaux de différentes espèces, tant de celles, qui forment dans plusieurs Provinces les différentes tourbières, que de celles, que l'on observe sur les rivages, et que l'on nomme *de bancs de darry*? Quels sont les restes organiques, dont leurs masses sont composées, et quels sont ceux, qu'elles renferment? La position elle-même, ou la nature des tourbes, comparée à la position, ou bien les restes organiques qu'elles contiennent, peuvent-ils conduire à nous faire connaître l'é-

Digitized by Google

poque géologique, à laquelle la déposition de ces matières végétales appartient?"

X. „Jusqu'à quel point est-on actuellement avancé dans la connaissance de la circulation de la sève dans les cellules du tissu celluleux, découverte depuis peu d'années dans quelques plantes. Quelles sont les plantes dans lesquelles on peut voir distinctement cette circulation par le moyen d'un des meilleurs microscopes, et qu'est-ce qu'on a observé jusqu'ici à cet égard? Jusqu'à quel point peut-on considérer cette circulation dans les cellules comme bien prouvée dans quelques plantes? Y-a-t il quelque chose à observer à l'égard de cette circulation dans les cellules qui conduise à supposer à quelle cause elle pourra être attribuée?"

On désire qu'on ajoute à la réponse une histoire de la découverte et de sa confirmation.

La Société répète la question suivante pour y répondre

Avant le premier Janvier 1836.

„Quelles sont les propriétés médicales du principe végétal, dit *Salicine*? Qu'est ce qu'elles ont de commun avec celles de la *Quinine* ou de la *Cinchonine*? Dans quels cas la *Salicine* peut-elle par elle-même, ou bien sa combinaison avec d'autres substances, remplacer la *Quinine* ou la *Cinchonine*? Et qu'est ce que l'expérience a appris concernant la meilleure manière de l'administrer seule ou en combinaison?" La Société désire, que la réponse à ces questions soit confirmée par des observations faites au lit même des malades.

La Société à proposé cette année les douze questions suivantes, pour y repondre.

Avant le premier Janvier 1834.

I. Il est d'une haute importance pour bien connoître les rivières des Pays-Bas, et surtout, pour concerter et juger les projets d'améliorer leur état, d'être au fait des changemens qu'elles ont subis pendant le cours de quelques siécles.

„La Société demande un rapport concis, savant et éclairci, autant qu'il le faut, par des plans exacts, sur les changemens principaux qu'ont subis les diverses branches du *Rhin* et de la *Meuse*, près du territoire et sur le sol des Pays-Bas, et à leurs embouchures dans la mer, depuis l'inondation du *Zuid-Hollandsche Waard*, ou dès le commencement du quinzième siècle, tant par rapport à leur cours qu'à l'égard de la hauteur relative de la surface des eaux, de leur division entre les branches diverses, des ensablemens, des alluvions, des endiguemens opérés, et d'autres ouvrages qui ont agi sur la situation des dites rivières; avec indication des époques et des causes prochaines des dits changemens et du but des dits ouvrages, ainsi que des suites qu'ont eues les uns et les autres par rapport à la navigation, à la situation de

Digitized by Google

ces rivières en général, et pour la sureté des terres adjacentes ainsi que pour l'évacuation des eaux de pluie et de source; et enfin quelles conséquences peuvent se déduire de ces faits pour l'avenir."

II. „Quelle est le principe actif des plantes narcotiques surtout de celles de la famille naturelle des *Solancés*? Peut il en être extrait, et séparé des autres principes constituans? Quelles en sont les propriétés, et quelle en est la différence dans les diverses espèces de plantes? Quelles sont les parties de la plante qui le renferment particulièrement? Qu'est ce qu'on doit observer dans l'emploi medicinal de ces plantes, surtout à l'égard de leur préparation et de la forme dans laquelle on les doit administrer?"

Voyez les dernières expériences sur la Belladonne et la Hyosquiame par R. Brandes, Geiger et Hesse, dans les Annalen der Pharmacie, publiées par Brandes, Liebig et Geiger. Tom. I et V.

III. „Quels sont les changemens, que l'eau subit dans la végétation? N'est-elle que le *véhicule* de la matière nourrissante, ou bien est elle décomposée dans ses principes? Quelles sont les observations et les expériences qui prouvent l'un ou l'autre d'une manière incontestable, et qu'est ce qu'on en peut déduire pour l'éclaircissement de l'accroissement et de la nutrition des végétaux?"

IV. La vision est quelquefois affectée par des globules, qui se développent dans une des humeurs de l'oeil; ces globules tendent à se réunir ensemble en longues lignes en forme de collier ou de chapelet, et viennent s'interposer entre la retine et les objets extérieurs. — De plus l'on sait, que des corps organisés se rencontrent dans le globe de l'oeil de plusieurs animaux vertebrés, surtout dans celui des poissons, et que plusieurs de ces corps sont doués d'un mouvement volontaire, ce qui prouve, qu'on a raison de les classer parmi les *Entozoa*. — La Société demande, que l'on recherche, s'il existe quelque analogie entre ces deux corps, que l'on examine, autant que possible, tout ce qui caractérise les deux cas, et qu'enfin, en combinant ses propres recherches avec ce qui a été observé par d'autres, l'on fasse connaitre le développement et la nature des ces deux classes de corps, ainsi que les parties de l'oeil, qui doivent-être considérées comme le siège de ces particules et de ces animaux.

V. l'Usage du soufre paroissant inévitable dans la préparation des diverses sortes de vins, tandisque le moment de l'emploi est très incertain, la Société demande: „Jusqu'à quel point le soufre est-il nécessaire pour préparer les vins de divers âge et d'origine différente? — Quels phénomènes ces vins présentent-ils pendant leur préparation avec du soufre? — Quels produits se séparent et se forment par ce procédé? — Comment expliquer ces phénomènes par des principes chimiques? — Quels resultats pra-

Digitized by Google

tiques ces recherches peuvent-elles produire propres à servir de règle dans la préparation des vins avec du soufre, tant par rapport au moment, que par rapport à la quantité qu'il faut employer?"

VI. La doctrine homoöpathique, connue depuis longtemps, n'a fait en général que peu de progrès. Cependant ce traitement a pris plus de vogue depuis quelques années, surtout en *Allemagne*; et, quoique rejetté par un grand nombre de praticiens, il est jugé digne par beaucoup d'autres de toute leur attention. La Société demande: „Quel est l'état actuel de l'homöopathie? — Quels résultâts positifs, tant généraux que particuliers a-t elle fournis déjà dans diverses maladies? — Quelles suites est-on fondé à prévoir de cette méthode de guérir? — Est-il probable qu'elle parvienne à être un jour jugée digne d'être suivie en tout ou en partie, en mettant de côté toute autre manière de guérir, adoptée jusqu'à présent?"

VII. „Jusqu'à quel point connoît-on actuellement la propriété de quelques plantes par laquelle la sève, absorbée par les racines au printems, est élevée par une force qui paroît irresistible, comme il semble démontré par les expériences, faites sur la vigne par Mr. *Hales* en Angleterre." La Société demande 1°. que cette propriété de la vigne soit examinée de nouveau, en mettant de longs tuyaux de verre sur des branches coupées d'une vigne, et en les remplissant de mercure, afin de montrer la supériorité de la force qui élève la sève dans la vigne au printems sur l'intensité de la pression du mercure: 2°. que l'on observe jusqu'à quel point la force qui pousse avec tant d'abondance la sève dans la vigne, gagne ou perd par la variation de l'atmosphère: 3°. dans quels autres arbres une pareille propriété est reconnue: 4°. quelle opinion fondée peut-on former sur la cause de cette propriété même?

VIII. „Quelle est dans quelques plantes l'origine des matières non organiques, comme de la silice, de la chaux, des sels alcalins, du fer, du soufre, etc.? Peut-on supposer avec raison, que ces matières soient absorbées par les racines; ou paroît-il, du moins dans certains cas, que l'une ou l'autre matière soit produite par la plante même?"

IX. „Y a-t-il des raisons suffisantes pour adopter l'opinion du grand naturaliste *Cuvier*: que les méditations les plus profondes, comme les observations les plus délicates n'aboutissent qu'au mystère de la préexistence des germes?"

Voyez Cuvier, le Regne animal distribué d'après son organisation. Edition de 1829. Vol. I. Introd. pag. 17.

X. „Que sait-on du mouvement croissant de la sève observée dans quelques arbres pendant le mois d'Août, (nommée *sève d'Août*)? Quels sont les arbres où, dans ce mois, l'on a observé

Digitized by Google

un mouvement plus grand? Les expériences faites sur cette propriété peuvent-elles conduire à des procédés sûrs pour multiplier par inoculation des espèces d'arbres qui se laissent multiplier difficilement d'une autre manière?"

Achard, Biologie der Pflanzen, s. 63—65. — Du Petit Thouars, Culture des arbres fruitiers, p. 230. — Vaucher, Mém. de Genéve. Vol. I. p. 1.

XI. „Quelle connoissance a-t-on acquis de la force réproductive dans quelques animaux articulés? Quels exemples les plus frappans peut-on en produire? Quels autres ont été moins observés jusqu'ici? Quel résultat utile peut-on en déduire?"

Un court exposé de l'Histoire de la réproduction des cornes du cerf commun; avec l'indication de pareilles productions annuelles dans d'autres animaux doit trouver sa place dans la réponse au premier point de la question.

XII. Depuis longtemps on a cherché envain la cause qui, lors de la germination des graines, dans quelque position qu'elles soient placées, donne d'ordinaire aux racines une tendance perpendiculaire descendante, et aut tiges une tendance pareille ascendante; tandis que dans l'accroissement de plusieurs plantes on observe différentes tendances de racines, tiges et autres parties qui paroissent indiquer une force naturelle particulière aux plantes, comme dans les plantes volubiles; et qu'il pourroit être utile de suivre cette force et de la connoître autant que possible; la Société demande „une dissertation qui expose les phénomènes les plus frappans de ce genre, observés dans des endroits divers, et dans des circonstances différentes; 2°. qui donne le résultât d'expériences nouvelles ou plus convainquantes, propres à montrer à quelles causes, admises jusqu'ici, ces phénomènes ne peuvent point être attribués, et 3°. qui indique par déduction, l'étât precis de la science actuelle sur ce sujet."

La Société répète les questions, proposées dans les années précédentes, pour y repondre

Avant le premier Janvier 1834.

„Les connaissances géologiques, que l'on a de ce pays, donnent-elles lieu à supposer, que l'on pourra ouvrir avec succès, en perçant, des puits Artésiens dans nos Provinces septentrionales. — Jusqu'à quel point peut-on considérer comme bien fondée la théorie de ces puits, telle qu'elle a été proposée par Mr. *Garnier* et *Héricart de Thury*? Que peut-on attendre dans notre pays de la bonne réussite de ces sources, soit employées comme force motrice, soit utilisées à fournir de l'eau fraiche aux grandes villes, ou bien à fertiliser les terrains incultes et les bruyères arides?"

La Société désire, que l'on s'attache principalement à déterminer le degré de probabilité du succès des puits Artésiens dans les Pays-Bas, et ne demande pas une copie de ce qui se trouve sur ce sujet dans les ouvrages de Mr. Garnier et de Héricart de Thury.

Digitized by Google

„Qu'est ce que l'expérience a prouvé jusqu'ici concernant l'influence des différens climats et des différentes manières de vivre, pour faire naître, et pour aggraver, diminuer et prévenir la goute (*podagra*)? Jusqu'à quel point a-t-on réussi à mieux connoître la vraie nature de cette maladie? Et quelle utilité peut-on en tirer pour la pratique de la médécine, afin de prévenir les attaques de la goute, de les diminuer, ou, quand elles ont lieu, à les rendre plus tolérables et à les traiter le mieux?"

On désire que dans la réponse à cette question se trouve seulement rassemblé ce qui est bien démontré, et que les écrits, dont on à tiré les observations, soient exactement cités.

„Jusqu'à quel point est-on avancé, par les dernières recherches des Physiologues, dans la connaissance de la nature du sang humain? Y a-t-il quelque raison de lui attribuer une vie particulière? Qu'est ce qu'on en a démontré à l'évidence par des expériences exactes? Qu'est ce qu'on peut encore regarder comme douteux à cet égard? Et quelles conséquences utiles peut-on déduire du résultat positif de ces recherches?"

Voyez G. H. Schultz, über den Lebensprocess im Blute. 8°. Berlin 1824. – A. F. C. J. Maijer, Supplement zur Biologie des Blutes und der Pflanzensäfte.

„Quel est l'état actuel des connaissances concernant la propagation des poissons de différens ordres? Peut on déduire de ce qu'on en connait des leçons utiles pour la pêche?"

„Les végégaux possédent-ils une chaleur propre, différente de celle du milieu dans lequel ils se trouvent placés? Est-elle différente dans les différentes parties du végétal? Quelle en est la cause? Qu'est ce qui produit la chaleur, que l'on a observée au moment de l'épanouissement de quelques fleurs, telles que de l'*Arum*? Doit-on considérer cette chaleur propre, soit seule soit en partie, comme la cause, par la quelle beaucoup de plantes resistent à un froid assez rigoureux sans en être endommagées, tandisque d'autres végétent et persistent dans une chaleur élevée, ou près des sources chaudes, et y conservent-elles une température moins élevée? Peut-on faire l'application de ces connaissances à la culture des végétaux?"

Voyez van Halder, über die Temperatur der Vegetabilien. Tubingen 1826, et Bory de st. Vincent, sur la chaleur des Vegetaux. Journ. de Phys. T. LIX. p. 280. H. R. Göppert, über die Wärme-Entwickelung in den Pflanzen. Breslau 1830.

„Qu'est ce que l'expérience apprend à l'égard de nouvelles espèces et variétés de plantes, produites par la fécondation artificielle des fleurs de l'une par le pollen des autres? Et quelles sont les plantes utiles ou d'ornement, qui peuvent être produites et multipliées de cette manière?"

La Société desire que cette question soit éclaircie par de nouvelles expériences.

(Beschluss im nächsten Heft.)

Digitized by Google

Metallurgie und Mineralogie.

1. *Ueber einige Verbindungen des Wismuthoxydes mit Salpetersäure,*

von

A d. D u f l o s.

Das Wismuth liefert ein einziges Heilmittel in den Arzneischatz, das sogenannte *Magisterium Bismuthi* oder *Bismuthum nitricum praecipitatum*, welches lange Zeit für reines Wismuthoxyd angesehen wurde, bis zuerst *Scopoli**) und später ausführlicher *Bucholz***) zeigten, dass Salpetersäure einen wesentlichen Bestandtheil desselben ausmacht. *Bucholz* schreibt zur Bereitung des Wismuthniederschlages vor: Wismuth bis zur Sättigung in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit gleichviel Wasser zu verdünnen, zu filtriren, dann durch Vermischen mit dreissigmal soviel destillirtem Wasser, als das aufgelöste Metall beträgt, zu fällen und den Niederschlag so schnell wie möglich von der überstehenden Flüssigkeit zu trennen. So einfach nun diese Procedur zu seyn scheint, so führt sie doch nicht immer zum Ziel, und die Erhaltung eines mit den erforderlichen Eigenschaften begabten Präparats ist oft von Umständen abhängig, welche noch nicht gehörig erforscht worden sind, so dass die Bereitung eines schönen Wismuthniederschlages dem geschicktesten Arbeiter zuweilen wohl misslingen kann;

*) *Macquer's* chemisches Wörterbuch, übersetzt von *Leonhardi*. T. VII. S. 292. Anm.

**) Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie. Hft. 3. S. 1 u. ff.

Digitized by Google

auch fällt bei Befolgung des Verfahrens von *Bucholz* die Ausbeute verhältnissmässig gering aus, denn *Bucholz* erhielt selbst durch Fällung einer Auflösung, welche etwas mehr als eine Unze Wismuth enthielt, nur fünf Drachmen Niederschlag *). Ueber die quantitative Zusammensetzung des Wismuthniederschlages weichen die Angaben ebenfalls sehr ab. Nach *Grouvelle* **) entspricht dieselbe einer Verbindung aus $1\frac{1}{2}$ MG. Wismuthoxyd, 1 MG. Salpetersäure und 2 MG. Wasser. Nach *Menigaut* ***) enthält der Niederschlag kein Wasser, so auch nach *Phillips* ****), welcher letztere ihn aus 1 MG. Wismuthoxyd und $\frac{3}{4}$ MG. Salpetersäure zusammengesetzt fand.

In der doppelten Absicht, die Bereitung des Wismuthniederschlages festzustellen und das Gelingen der Operation von allen Zufälligkeiten unabhängig zu machen, so wie auch die genaue Zusammensetzung der dabei entstehenden Producte kennen zu lernen, habe ich nun eine Reihe von Versuchen unternommen, welche von dem bestem Erfolge gekrönt waren, und von denen ich im Nachfolgenden eine kurze Darstellung geben will. In der vorgefassten Meinung, dass die verschiedenen Modificationen welche sich bei Bereitung des basisch salpetersauren Wismuthniederschlages zuweilen darbieten, dadurch herbeigeführt werden, dass man Lösungen dazu anwendet, welche bald mehr bald weniger mit freier Salpetersäure überladen sind, habe ich mich zu den nachfolgenden Versuchen immer des krystallisirten salpetersauren Wismuthsalzes bedient, dessen Bereitung, wie man sehen wird, mit keiner Schwierigkeit verbunden ist.

Zwey Unzen metallisches Wismuth in erbsengrossen Stücken wurden mit 8 Unzen reiner Salpetersäure von 1,22 spec. Gew. übergossen und das Ganze so lang in gegenseitiger Berührung gelassen, bis die Gasentwickelung nur noch

*) a. a. O. S. 14.

**) *Schweigger's* Journ. für Ch. u. Ph. B. XXXV. S. 428.

***) *Berzelius's* Jahresbericht VII. S. 181.

****) Ebend. XI. S. 187.

Digitized by Google

sparsam vor sich ging; dann wurde die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten in eine Porcellanschaale abgegossen, über der Weingeistlampe bis auf ein Drittel des Volums eingedampft, darauf in eine andere Schaale von dem geringen Bodensatz abgegossen und zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Nach 24 Stunden liess man die überstehende Flüssigkeit von den Krystallen abfliessen und trocknete letztere zwischen weissem Fliesspapiere. Sie betrugen gegen 4½ Unzen.

Von diesen Krystallen wurden nun Mengen von 100 Gran successiv in der halben (a), ein-(b), zwei-(c), vier-(d), acht-(e), zwölf-(f), sechszehn-(g), vier und zwanzig-(h), zwei und dreissig-(i), vier und sechszig-(k), und 128fachen Menge (l) reinen destillirten Wassers vertheilt, der entstandene Niederschlag nach zwei Stunden auf einem gewogenen Filter gesammelt, sammt dem Filter zwischen weissem Fliesspapiere sorgfältig ausgepresst, dann bei 100° vollkommen ausgetrocknet und endlich gewogen. Hierbei muss ich noch bemerken, dass nur diejenigen von diesen Niederschlägen, deren abfiltrirte Mutterlaugen durch weitern Zusatz von Wasser keine fernere Veränderung erlitten, vor dem Austrocknen durch wiederholtes Uebergiessen mit destillirtem Wasser so lang ausgewaschen wurden, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthete.

Die verschiedenen, in eben erwähnter Weise erhaltenen Niederschläge, welche ich der Kürze wegen mit Buchstaben bezeichnen will, betrugen an Gewicht:

a.	16 Gr.	*b.*	18⅜ Gr.	*c.*	27⅜ Gr.
d.	32½ Gr.	*e.*	39½ Gr.	*f.*	43½ Gr.
g.	45 Gr.	*h.*	45½ Gr.	*i.*	45½ Gr.
k.	45 Gr.	*l.*	45 Gr.		

Die von den Niederschlägen *a*, *b*, *c* und *d* abfiltrirten Flüssigkeiten wurden durch weitern Zusatz von Wasser neuerdings getrübt; dasselbe wurde auch durch Erwärmung bewirkt, nur dass in diesem letztern Falle das Praecipitat ein deutlicheres krystallinisches Ansehen besass.

Digitized by Google

Die von den Niederschlägen *e*, *f* und *g* abfiltrirten Flüssigkeiten setzten, sowohl beim Verdünnen mit Wasser, als auch beim Erwärmen, nach kürzerer oder längerer Zeit, kleine glänzende schuppenförmige Krystalle ab, deren Menge immer geringer wurde, je grösser die zur Zersetzung des Salzes angewandte Wassermenge gewesen war.

In den Mutterlaugen der Niederschläge *h*, *i*, *k* und *l* brachte weder ein weiterer Wasserzusatz, noch Erwärmung irgend eine Absonderung hervor.

Sämmtliche Niederschläge waren blendend weiss und bestanden aus silberglänzenden, zarten, krystallinischen Schuppen, deren Lockerheit, wenigstens was die fünf letzten anlangt, keine Veränderung erlitt, wenn sie auch mehrere Tage mit den Mutterlaugen in Berührung verblieben. Am schönsten fiel übrigens der Niederschlag aus, als das Salz mit der 20 fachen Menge heissen destillirten Wassers zerlegt wurde; er betrug von 100 Gr. Salz ebenfalls 45 Gr. und glich nach dem Trocknen fast der weissen Magnesia Eine mehrtägige Berührung mit der Mutterlauge that dieser Lockerheit keinen Eintrag.

Liess man von den Flüssigkeiten *a*, *b* und *c* einzelne Tropfen in eine grosse Menge Wasser fallen, so wurde der hierdurch entstehende Niederschlag beim Umschütteln wieder aufgelöst; aber, wie gesagt, diess fand nur bei Anwendung einer grossen Menge Wassers statt, auch erlitt die hierdurch erhaltene klare Flüssigkeit weder beim Verdünnen mit Wasser, noch beim Erwärmen irgend eine Veränderung. Hierbei ist es indess nöthig, dass das angewandte Wasser frei von jeder Spur irgend einer salzsauren Verbindung sey, indem bei Gegenwart auch der geringsten Spur einer solchen Verbindung die Flüssigkeit sich beim Erwärmen sogleich trübt, so dass in der That diese Wismuthlösung mit einer Silberlösung an Empfindlichkeit gegen Salzsäure zu wetteifern scheint. Diesem Umstand ist es wohl auch zuzuschreiben, dass man bisher der Meinung gewesen ist, dass die in solcher Weise bereitete Lösung des Wismuthniederschlages beim Erwärmen das Aufgelöste wieder fallen lasse. Tröpfelt man von den Flüssigkeiten

Digitized by Google

a, *b* und *c* so lang in vieles Wasser, bis der entstehende Niederschlag nicht wieder verschwindet, und filtrirt dann, so erhält man eine Flüssigkeit, welche zwar weder beim Verdünnen mit Wasser, noch beim Erwärmen Krystalle absetzt, aber wohl nach 24 stündiger Ruhe, worauf dann Salzsäure und Schwefelwasserstoff in dem Filtrat keine relativ stärkeren Reactionen hervorzubringen scheinen, als in der vom Niederschlage *h* abfiltrirten Flüssigkeit.

Aus allem diesen geht hervor, dass die zuweilen bei Bereitung des Wismuthniederschlages beobachteten anomalen Erscheinungen, wie z. B. das Wiederauflösen des Niederschlags im Fällungsmittel und das Körnigwerden desselben bei längerer Berührung mit der Mutterlauge, von jederzeit in grösserer oder geringerer Menge vorhandener überschüssiger Salpetersäure bedingt wurden, und dass man durch Anwendung von krystallisirtem Salze zur Bereitung dieses Präparates nicht allein alle Inconvenienzen vermeidet, sondern auch das Präparat von der besten Qualität und in der grössten Menge erhält; denn diese beträgt, obigem Resultate zufolge, in der That etwas mehr als das aufgelöste Metall, wenn man auf 1 Theil krystallisirten Salzes 20 bis 24 Theile heissen Wassers zur Zerlegung anwendet. Die Mutterlauge kann durch kohlensaures Natron vollends ausgefällt, und das erhaltene kohlensaure Salz zur nächsten Auflösung verwandt werden.

Nach dem ich zu den eben beschriebenen Resultaten gelangt war, schritt ich nun zur quantitativen Untersuchung der verschiedenen im Vorhergehenden genannten Verbindungen. Das einfache salpetersaure Wismuthoxyd ist bereits von *Berzelius* analysirt, eine wiederholte Analyse dürfte daher als überflüssig erscheinen, da ich indess die Originalabhandlung von *Berzelius* nicht zur Hand hatte, und es wohl der Fall seyn konnte, dass das von mir in vorhergehender Weise bereitete Salz eine saure Verbindung beigemengt enthielte: so hielt ich eine Analyse desselben zur Aufklärung der Erscheinungen, welche es bei seiner Zersetzung durch Wasser darbietet, nicht für unzweckmässig.

Digitized by Google

100 Gr. des zwischen Fliesspapier möglichst ausgetrockneten Salzes wurden in einer Porzellanschaale mit 3 Unzen Wasser zerrieben, 200 Gr. kohlensaurer Baryt*) zugemischt, und das Ganze in gelinder Wärme 24 Stunden lang in Digestion gelassen. Nach dieser Zeit wurde es auf ein gewogenes Filter gegossen, der Rückstand mit heissem destillirten Wasser so lange nachgespült, bis die abfliessende Flüssigkeit durch Schwefelsäure keine fernere Trübung erlitt, und die ganze Flüssigkeit alsdann durch Schwefelsäure gefällt. Der schwefelsaure Baryt wurde gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen; er wog 72 Gran, welche 33,5 Gr. Salpetersäure entsprechen.

55 Gr. desselben Salzes hinterliessen beim Erhitzen und Glühen in einem Platintiegel 26,625 Gr. Oxyd. Diess

*) Die vollständige Zerlegbarkeit der salpetersauren Wismuthlösung durch kohlensaure alkalische Erden, worauf zuerst Herr Prof. *Liebig* (in *Geiger's* Magazin T. XXXV. S. 114.) aufmerksam machte, giebt ein gutes Mittel ab, das Wismuth von solchen Metallen zu scheiden, welche durch jene Erden nicht gefällt werden, wie z. B. Blei, Zink und Cadmium. Vom Kupfer kann man aber das Wismuth auf diese Weise nicht trennen, denn auch die Kupferoxydsalze werden, wie ich mich überzeugt habe, durch kohlensaure alkalische Erden so vollständig zerlegt, dass weder Schwefelwasserstoff, noch Kaliumeisencyanür in dem Filtrat eine Spur Kupfer entdecken lassen. Die Scheidung des Wismuthes vom Blei durch kohlensauren Kalk gelingt sehr gut, nur erfordert sie, wie Herr Prof. *Liebig* auch bemerkt, die Vorsicht, jede Anwendung von Wärme zu vermeiden, weil in diesem Falle sonst, neben dem Wismuthsalz, auch das Bleisalz zerlegt wird. Eine andere Scheidungsmethode des Wismuthes vom Blei ist kürzlich von *Aug. Stromeyer* empfohlen worden (*Poggendorff's* Ann. XXVI. S. 553.); sie gründet sich auf die völlige Unlöslichkeit des Wismuthoxyds in kaustischen Alkalien, und führt in der That noch schneller zum Ziel, als die vorhergehende, wenn das Wismuth Kupfer enthält. Man versetzt die salpetersaure Metall-Lösung mit kaustischem Kali oder Natron in Ueberschuss, erhält das Ganze einige Zeit im Sieden und filtrirt; Wismuth und Kupfer werden niedergeschlagen, und in der alkalischen Flüssigkeit lässt sich die geringste Spur von Blei durch Schwefelwasserstoff leicht entdecken.

Digitized by Google

giebt demnach für 100 Theile des Salzes 33,5 Salpetersäure und 48,3 Oxyd. Rechnen wir den Verlust für Wasser, so erhalten wir in der That:

Wismuthoxyd	48,3	oder 1 MG.	= 29,607	49,31
Salpetersäure	33,5	3	= 20,311	33,83
Wasser	18,2	9	= 10,123	16,86
	100,0		60,041	100,00

was mit der Analyse von *Berzelius* übereinstimmt und beweist, dass nach obiger Weise bereitetes krystallisirtes Salz reines einfach-salpetersaures Wismuthoxyd ist.

50 Gr. des durch Vermischen des krystallisirten Salzes mit der zwanzigfachen Menge heissen destillirten Wassers erhaltenen, wohl ausgesüssten und getrockneten Niederschlages hinterliessen beim Erhitzen und Glühen im Platintiegel 40 Gr. Oxyd. Eine gleiche Menge desselben Präcipitates lieferte durch Zersetzung mittelst Barytwassers eine Flüssigkeit, woraus Schwefelsäure 14,625 schwefelsauren Baryt niederschlug, welche 6,79 Salpetersäure entsprechen.

100 Theile der untersuchten Verbindung enthalten demnach 80 Oxyd und 13,58 Säure; betrachten wir den Verlust als Wasser, so ergiebt sich für die Zusammensetzung des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes

Wismuthoxyd	80,00	oder $1\frac{1}{3}$ MG.	= 39,476
Salpetersäure	13,58	1	= 6,770
Wasser	6,42	8	= 3,374
	100,00		49,620

und für die Formel desselben

$$\dot{Bi}\,1\tfrac{1}{3}\,\dot{\ddot{N}} + 3\,\dot{H} \text{ oder } \dot{Bi}^4\,\dot{\ddot{N}}^3 + 9\,\dot{H}$$

Vom Wasser wird der Wismuthniederschlag in der Kälte nicht im Mindesten aufgelöst; lässt man es damit kochen, so erleidet es eine theilweise Zersetzung, die Flüssigkeit reagirt sauer und auf dem Filter bleibt ein überbasisches Salz zurück.

Eine ähnliche Zusammensetzung, wie der eben untersuchte Niederschlag besassen die durch Erwärmen der unvollkommen gefällten Flüssigkeit erhaltenen Krystalle; 14,25 Gr. derselben hinterliessen beim Glühen 11,35 Oxyd.

Digitized by Google

Es blieb nun noch die Flüssigkeit zu untersuchen, woraus sich das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd abgesondert hatte. Eine unbestimmte Menge derselben wurde mit Barytwasser übersättigt, das Ganze 24 Stunden lang in Digestion gelassen, dann filtrirt, der Inhalt des Filters wohl ausgewaschen, die noch alkalisch reagirende Flüssigkeit durch einen Strom Kohlensäuregases von dem überschüssigen Baryt befreiet, abermals filtrirt und durch Schwefelsäure gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt wog 41,25 Gr. = 19,15 Salpetersäure. Das auf dem Filter befindliche Wismuthoxyd wurde in mässig verdünnter Salpetersäure gelöst, der demselben beigemengte Baryt durch Schwefelsäure entfernt, aus der abermals filtrirten Flüssigkeit das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak gefällt, gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es wog 7 Gr.

Salpetersäure und Oxyd waren demnach in der untersuchten Flüssigkeit in dem Verhältnisse 19,15 : 7 enthalten, und der Sauerstoff beider verhielt sich = 1 : 20. Hieraus geht hervor, dass, wenn die Salpetersäure und das Wismuthoxyd sich in der Flüssigkeit in Zustand einer constanten chemischen Verbindung befinden, die Zusammensetzung dieser letztern der Formel $\ddot{Bi}\,\ddot{N}^{12}$ entspricht. Hierdurch wird aber auch die oben angegebene Zusammensetzung des Wismuthniederschlages bestätigt, denn in der That sind

$$5\,\ddot{Bi}\,\ddot{N}^{3} = \ddot{Bi}^{4}\,\ddot{N}^{3} + \ddot{Bi}\,\ddot{N}^{12}.$$

Lässt man die eben untersuchte Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdunsten, so erhält man einen syrupartigen Rückstand, worin sich nach mehrtägiger Ruhe keine Spur von Krystallisation zeigt, und welcher ohne Trübung zu erleiden von Neuem mit Wasser vermischt werden kann, bei stärkerer Erwärmung aber Salpetersäure entweichen lässt und mit Wasser von Neuem einen Niederschlag erzeugt.

Die Formeln, durch welche die verschiedenen hier abgehandelten Verbindungen der Salpetersäure mit dem Wismuthoxyde repräsentirt werden, würden viel einfacher

Digitized by Google

und gesetzmässiger erscheinen, wenn man, das MG. des Wismuths um $\frac{1}{3}$ vermindernd, das basische Oxyd dieses Metalles durch die Formel Bi O darstellte, für deren Richtigkeit die vor Kurzem durch *A. Stromeyer* (in *Poggendorff's* Annalen XXVI. S. 548) ermittelte Zusammensetzung des Wismuthhyperoxydes zu sprechen scheint. Dieses Oxyd, welches der genannte Chemiker durch Kochen von Wismuthoxyd mit einer Auflösung von Chlorkali oder Chlornatron und successives Auswaschen der entstandenen dunkelschwarzen Verbindung mit überschüssiger, nicht zu sehr verdünnter, reiner Salpetersäure und Wasser rein darstellen lehrte, enthält nämlich nach dessen Analyse auf dieselbe Menge Metall halbmal mehr Sauerstoff, als das basische Oxyd. Das MG. des Wismuths nach *Berzelius* = 13,303 gesetzt, giebt demnach für diese Oxyde die Formeln $\dot{Bi}\,O^3$ und $\dot{Bi}^2\,O^9$ oder $\dot{Bi}\,O^{4\frac{1}{2}}$. Setzen wir aber jenes MG. = 8,860; so erhalten wir Bi O und $\dot{Bi}\,O^3$ oder $\dot{Bi}$, $\dot{Bi}$ und für die abgehandelten salpetersauren Verbindungen $\dot{Bi}\,\ddot{N} + 3\,\dot{H}$, $\dot{Bi}^4\,\ddot{N} + 3\,\dot{H}$, $\dot{Bi}\,\ddot{N}^4$.

---

2. *Analyse dreier Varietäten des kieselsauren Kupfers*,

von

P. Berthier *).

Vor einigen Jahren entdeckte Herr *Azéma* bei *Canaveilles* 4000 Meter von *Olette* (Ostpyrennäen) eine Kupfermine, welche wichtig zu seyn scheint. Diese Mine bietet eine grosse Anzahl von Gängen dar, von denen man drei Gruppen unterscheidet, nämlich 1) die Gruppe des *Pas-de-Py*, 2) die Gruppe von *Gallifé* und 3) die Gruppe von *Cozanex*. Die erste ist die beträchtlichste, sie besteht aus drei parallelen verticalen Gängen von 0,5 bis 1,3 Meter Mächtigkeit, welche aus weissem Quarze bestehen, in dessen Mitte sich zwei Bänder von Kupfererz von ungefähr 0,12^m Dicke befinden. Die Gesteine, von denen diese

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Phys.* T. LI. S. 395 u. ff. übersetzt von *Ad. Duflos*.

Digitized by Google

Gänge durchschnitten werden, gehören zum Urgebirg und sind 1) mittelkörniger, graulich weisser, phorphyrartiger Granit mit eingelagerten grossen Feldspathkrystallen, 2) Glimmerthonschiefer und 3) ein graulichweisser körniger Kalkstein. Der Schiefer und der Kalkstein bilden Bänke von 45° gegen Ost und lagern auf dem Granit; das Ganze ist mit Uebergangskalkstein überdeckt. Die Gänge finden sich im Granit und im körnigen Kalksteine, hauptsächlich aber im Thonschiefer, besonders in der Nähe des Granites, wo dieser Schiefer sehr quarzreich wird.

Das Erz aus den Gängen von *Canaveilles* ist ein Gemenge von grünem und blauem kohlensauren Kupfer, kieselsaurem Kupfer, Kupferkies, Rothkupfererz, Kupferschwärze und Brauneisenstein; der Kupferkies ist in der Tiefe häufig, dagegen herrscht gegen Tage das kieselsaure und kohlensaure Kupfer vor. Da bis dahin kieselsaures Kupfer in Frankreich noch nicht gefunden worden war, so musste ich mich beeilen, das von Canaveilles zu untersuchen.

Es ist nicht möglich das Silicat ganz von der Gangart abzusondern; nach der sorgfältigsten Behandlung bleibt es mit grünem und blauem kohlensauren Kupfer, Quarz und zuweilen auch mit Kalksteinlamellen vermengt. Es ist amorph, in etwas ausgehölten Stücken, von schön grüner, ein wenig ins Bläuliche ziehender Farbe, körnigem, fast erdigem Bruche; nur in einigen Portionen besitzt es eine etwas krystallinische Structur und erscheint dann durchscheinend an den Kanten. Zwei Bruchstücke, von denen das eine viel, das andere nur wenig kohlensaures Kupfer enthielt, lieferten bei der Analyse:

Kupferoxyd	0,418	0,468
Gelatinose Kieselerde	0,260	0,304
Wasser	0,235	0,228
Kohlensäure	0,037	
Eisenoxyd	0,025	—
Quarz	0,025	—
	1,000	1,000

welche Resultate zu der Annahme führen, dass die kie-

Digitized by Google

selsaure Verbindung der Formel $C S^2 + 2$ Aq. entspreche und im reinen Zustande

Kupferoxyd	0,449
Kieselerde	0,348
Wasser	0,203
	1,000

enthalte. Manche Stücke enthalten zuweilen einen merklichen Ueberschuss von Kieselerde, allein man überzeugt sich bald, dass diese überschüssige Kieselerde sich in dem Mineral ausser Verbindung befindet, durch Behandlung desselben mit kaustischer Kalilauge, welche nur diese letztere Kieselerde auflöst, ohne auf das Kupfersilicat einzuwirken. Auch das kohlensaure Kupfer kann entfernt werden, und zwar mittelst Essigsäure und kaustischen oder auch kohlensauren Ammoniaks. Die Essigsäure muss kalt angewandt werden, weil in der Wärme das Silicat dadurch eine anfangende Zersetzung erleidet. Reines oder kohlensaures Ammoniak, mit dem geschlämmten Erze digerirt, ändert dessen Farbe sogleich in Blau um, welche Farbe es auch nach dem Trocknen beibehält; es scheint als wenn das Alkali dem Silicat eine gewisse Menge Wasser entzöge. Zwei Bruchstücke, von denen das eine mit Essigsäure, das andere mit Ammoniak behandelt worden war, ergaben bei der Analyse:

Kupferoxyd	0,376	0,373
Gelatinose Kieselerde	0,334	0,294
Wasser	0,080	0,206
Quarzsand	0,210	0,127
	1,000	1,000

Das erste Bruchstück musste gegen 0,04 überschüssige Kieselerde enthalten, welche ihm in der That auch durch kaustische Kalilauge entzogen werden konnten. Nach Abzug des Quarzes würde das zweite Stück nur 0,16 Wasser anstatt 0,203 enthalten. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dieser Unterschied vom Austrocknen herrührt, viel wahrscheinlicher wird er durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Erz verursacht.

Das kieselsaure Mineral von Canaveilles gehört augenscheinlich zu der Species, welche seit langer Zeit unter dem Namen *Kieselmalachit* bekannt ist und von einigen jetzt

Digitized by Google

Chrysocolla genant wird. Man hat diese Species an mehreren Orten gefunden, besonders ist sie in Siberien häufig. *Klaproth* und *John* haben Proben davon analysirt, welche viel von der kohlensauren Verbindung beigemengt enthielten. Herr *v. Kobell* fand in einem reinen Bruchstücke von Bogoslofsk in Siberien:

Kupferoxyd	0,400	Sauerstoff	8,07
Kieselerde	0,360		18,99
Wasser	0,202		17,96
Quarz	0,021		
	1,000		

woraus er folgert, dass die Formel des Minerals $\dot{Cu}^3 \ddot{Si}^2 + 6 \dot{H}$ ist, dass es aber eine gewisse Menge Kieselerdehydrat enthalte. Ich habe den Kieselmalachit aus Siberien ebenfalls analysirt und nahe dasselbe Resultat wie Herr *v. Kobell* erhalten, nämlich:

Kupferoxyd	0,399
Kieselerde	0,350
Wasser	0,210
Eisenoxyd	0,030
Thon	0,011
	1,000

Die Probe war aus dem Ural. Sie war dicht, liess sich mit dem Messer schneiden, erschien auf dem Bruche wachsähnlich wie Chalcedon, war durchscheinend an den Kanten, von himmelblauer, ins Grünliche ziehender Farbe und lieferte ein grünes Pulver. Das Mineral aus Siberien und das aus Canaveilles sind demnach identisch.

Bei Sommerville in New Jersey an den Ufern des Flusses Kariton, nah an dem *Bridgewater Capus Mirus* genannten Orte findet sich ein äusserst ansehnliches Lager von Kupfer, welches bis jetzt noch nicht hat benützt werden können, aber wohl die Aufmerksamkeit des Speculanten auf sich zu ziehen verdient. Es scheint mit den siberischen Kupferminen die vollkommste Aehnlichkeit zu besitzen; wie diese findet es sich in, von Porphyr begleitetem, rothem Sandstein, enthält gediegen Kupfer, Rothkupfererz, Kupferkies, kohlensaures und kieselsaures Kupfer. Die beiden letzteren Specien sind, ohne gerade selten zu seyn, die minder gewöhn-

Digitized by Google

lichen. Das Kupfersilicat findet sich darin unter drei verschiedenen Gestalten: 1) als dünner durchsichtiger Ueberzug von glasigem Bruch, an der Oberfläche knolliger Stücken von gediegenem Kupfer haftend; 2) in dichten, sehr zarten und äusserst leichten Massen von muscheligem, matten, körnigen oder ebenen Bruche, welche undurchsichtig sind oder nur durchscheinend an den Kanten, und eine himmel- oder emailblaue, zuweilen ins Grünliche ziehende Farbe besitzen. In Wasser gelegt, schwimmen sie anfangs auf, absorbiren aber bald viel von dieser Flüssigkeit, fallen zu Boden und werden durchsichtig wie Hydrophan. Beim Anhauchen entwickeln sie den uneigentlich sogenannten Thongeruch. 3) Erscheint endlich das kieselsaure Kupfer von Sommerville noch in dichten Massen, welche beim ersten Anblicke den vorhergehenden gleichen, sich aber davon durch grössere Schwere, mattere, entschieden grünlichere blaue Farbe unterscheiden; auch sind sie härter, denn es finden sich welche, die Glas ritzen, ebenen kieseligen Bruch besitzen und eine hinreichend schöne Politur anzunehmen vermögen, um zu Bijouterien benützt zu werden. Diese Massen sind übrigens auch häufig quadrirt, wie der Mühlensandstein, und es finden sich darin harte Partien welche allmälig in die weichen Partien übergehen. Unter diesen drei Gestalten bildet das Mineral von Sommerville eine und dieselbe Species, gewässertes Kupfersilicat, welches sich aber hier mit abweichenden Verhältnissen von in Alkalien löslicher opalinischer Kieselerde und darin unlöslichem Quarz vermengt findet. Die durchsichtige grüne Varietät ist fast rein; die zarte Varietät ist zuweilen wohl auch rein, schliesst aber oft opalinische Kieselerde ein; die harte Varietät enthält opalinische Kieselerde und Quarz eingemengt.

Von der Essigsäure, selbst kochender, wird das Silicat von Sommerville kaum angegriffen. Reines und kohlensaures Ammoniak erhöhen die Farbe sehr, nehmen aber kein Kupfer auf. Von der Salpeter- und Salzsäure wird es augenblicklich, ohne Anwendung von Wärme, aufgelöst. Mässig erhitzt, verliert es sein Wasser und wird schwarz; bis zum Weissglühen erhitzt, wird es braun

Digitized by Google

durch Reduction zu Oxydul, ein Umstand, welchen man bei Bestimmung des Wassers aus dem Gewichtsverluste beachten muss. Lässt man das geschlämmte Mineral mit einer etwas verdünnten Auflösung von kaustischem Kali kochen, so verändert es sein Ansehen nicht; die Flüssigkeit färbt sich schwach bläulich und hält alle, dem Silicat beigemengt gewesene, opalinische Kieselerde aufgelöst. Setzt man zu dem in Wasser vertheilten Silicate kaustisches Kali in Stücken, so wird es in Berührung mit dem Alkali schön blau, löst sich beim Umschütteln zum grössten Theil auf und färbt die Flüssigkeit intensiv blau, ähnlich einer ammoniakalischen Kupferlösung. Lässt man es kochen mit Anwendung überschüssigen Alkali's, so löst sich die ganze Menge der Kieselerde nebst einer gewissen Menge Kupferoxyds auf und es bleibt ein brauner Rückstand zurück, welcher aus dem übrigen Kupfer, Quarz und Eisenoxyd besteht.

Eine sorgfältig ausgelesene Probe von der weichen Varietät lieferte bei der Analyse:

Kupferoxyd	0,351	Sauerstoff	0,070
Kieselerde	0,354		0,184
Wasser	0,285		0,254
Eisenoxyd, Sand	0,010		
	1,000		

woraus sich die wahrscheinliche Formel

$$C\,S^2 + 4\,Aq. = \begin{cases} \text{Kupferoxyd} & 0{,}374 \\ \text{Kieselerde} & 0{,}289 \\ \text{Wasser} & 0{,}337 \\ & 1{,}000 \end{cases}$$

ergiebt.

Diess wäre demnach dasselbe Silicat, wie das aus Siberien und von Canaveilles, aber mit zweimal so viel Wasser verbunden. Die Anwesenheit einer so grossen Menge Wassers erklärt die geringe Härte und die grössere Leichtigkeit des Minerales von Sommerville, und kann die Vermuthung erwecken, dass sich in trockenen Zeiten ein Antheil dieses Wassers absondert, wie aus verwitternden

Digitized by Google

Salzen. Der oben aufgestellten Voraussetzung zufolge müsste das analysirte Bruchstück mindestens 0,08 Kieselerde als Beimengung enthalten. Die Analyse der harten Varietät setzt übrigens das Vorhandenseyn einer solchen Beimengung ausser Zweifel; denn diese lieferte in der That:

Kupferoxyd	0,061
Kieselerde, in Alkalien löslich . . .	0,579
Wasser	0,067
Kieselerde, in Alkalien unlöslich . .	0,289
Eisenoxyd	0,004
	1,000

Herr *Bowen* hat eine Probe des Silicates von Sommerville analysirt und darin gefunden:

Kupferoxyd	0,45275	Sauerstoff	0,0911
Kieselerde	0,37250		0,1935
Wasser	0,17000		0,1511
	0,99525		

welche Zusammensetzung der des gewöhnlichen Kieselmalachits sehr nahe steht. Vielleicht finden sich bei Sommerville beide Specien isolirt oder vermengt in verschiedenen Verhältnissen.

Nach Herrn *Hess* besteht der Dioptas aus:

Kupferoxyd	0,4510	Sauerstoff	0,0910
Kieselerde	0,3685		0,1915
Wasser	0,1152		0,1024
Thonerde	0,0236		0,0110
Kalk	0,0339		0,0095
Bittererde	0,0022		
	0,9944		

und entspricht folglich der Formel $CS^2 + Aq$.

Das Kupfersilicat CS^2 findet sich demnach in der Natur mit drei verschiedenen Verhältnissen von Wasser verbunden: 1) in dem Dioptas mit einer Quantität Wasser, dessen Sauerstoff dem des Kupferoxydes gleich ist; 2) im Kieselmalachit aus Siberien, von Canaveilles u. m. a. O mit doppelt so viel Wasser; endlich 3) im kieselsauren Kupfer von Sommerville mit der vierfachen Wassermenge.

Digitized by Google

3. *Ueber das Geschlecht der Spinelle,*

von

August Breithaupt.

Gleichzeitig als jüngst Herr Gewerken-Probirer *Plattner* die interessante Entdeckung machte, dass im schwedischen zinkischen Spinell oder Automolit eine ziemliche Quantität — ungefähr 6 bis 8 Procent — Uranoxydul enthalten sey, empfing ich eine Sendung nordamerikanischer Mineralien aus New-York, und darunter auch den schwarzen Spinell, welcher bald für zinkischen bald für siderischen Spinell oder Zeilanit ausgegeben worden war, und der durch die bis einige Zolle betragende Grösse der Oktaëder merkwürdig ist. Die hiesige bergakademische Sammlung besitzt jenen schwarzen Spinell (schon früher und jetzt) von einigen Fundorten: Sparta und Hambro in New-Jersey und Warwick in New-York. Die Stücke sehen sich aber alle gleich. Unter den Begleitern bemerkt man durchaus keine Zink-Blende und keinen Blei-Glanz wie bei dem ächten Automolit.

Ich machte mich sofort an die mineralogische Untersuchung desselben und fand gleich beim Zerschlagen eines grössern Krystallfragmentes, dass die *Spaltbarkeit hexaedrisch* sey, und dass, wenn auch Spuren von oktäedrischer Spaltbarkeit vorkommen sollten, diese doch jener nachstehen. Dagegen zeigte sich eine Anlage zur schaaligen Zusammensetzung in den letzten Richtungen. Ganz dieselben Erscheinungen fanden sich bei mehren Abänderungen des rothen Spinells, namentlich bei dem nordamerikanischen, wieder, obwohl sich hier von Spaltbarkeit überhaupt sehr wenig bemerken lässt. Auffallender aber war es, dass sich, zu den siderischen Spinellen oder Zeilaniten übergehend, nicht allein das gleiche Verhalten hier wieder fand, sondern dass sogar der Zeilanit vom Vesuv, in den äusserst glattflächigen Combinationen des Oktaëders, mit dem rhombischen Dodekaëder, die hexaëdrische Spaltbarkeit ziemlich so deutlich zeigt, wie etwa der Freiberger Flussspath die oktaëdrische und

Digitized by Google

fünf Krystalle, die ich hierzu opferte, sind als die schönsten Belege für diese bisher noch nicht gekannte Erscheinung in der Sammlung aufbewahrt. Bei diesem Zeilanit kommt aber keine Spur von oktaëdrischer Spaltbarkeit vor. — Endlich ist nicht zu verkennen, dass der Automolit beim Spalten mitunter ziemlich leicht oktaëdrische Flächen giebt; allein die unterbrochene Spaltbarkeit desselben nach dem Hexaëder hat einen ausserordentlich lebhaften fettigen Glanz, und ist desshalb viel mehr wahre, ins *frische* Innere gehende Richtung, als die oktaëdrische.

Die *Primärform der Spinelle* war mithin zeither unrichtig angegeben, und man hat künftig dafür das *Hexaëder* zu nehmen. Hierdurch aber entsteht eine solche *Homöometrie mit Korund*, dass die *Vereinigung damit in ein Geschlecht* nach den von mir befolgten Grundsätzen der Systematik nöthig wird.

Ich nahm ferner das specifische Gewicht jenes *schwarzen americanischen Spinells*, und fand es = 3,650. Da jedoch derselbe in Kalkstein eingewachsen vorkommt, bei den zu der Wägung verwandten Bruchstückchen auch Flächen nach Zerklüftungen mit erhalten waren, und es zwei Freistaaten als Fundorte giebt: so wurden neue Stücke so zerkleint, dass nur frischer Bruch als Umriss zu sehen war, und auch diese Partieen wurden erst in Salzsäure und dann wieder in destillirtem Wasser gewaschen, endlich wohl getrocknet. Ich erhielt nun die Resultate

3,654
und 3,659

also durchaus keine wesentliche Abweichung von dem ersten.

Diese Gewichte stimmten aber zu keiner der drei bekannten Specien des Spinells. Schon früher hatte ich neun verschiedene Stücke oder Partieen des magnesischen Spinells oder Talkspinells aus Zeilan gewogen und sie nur

3,549 bis 3,609

gefunden. Ich untersuchte nun nochmals einige und erhielt:

Digitized by Google

3,566 von pflaumenblauen Krystallen } aus Zeilan,
3,595 — ganz hochrothen — — }
3,625 — pflaumenblau-nelkenbraunen Krystallen von Sparta in Nord America.

Letzterer ist mithin der schwerste und abweichendste von allen.

Es wurden ferner die Gewichte des *Zeilanits* revidirt; sie ergaben sich wie folgt:

3,771 } aus Zeilan,
3,777 }
3,819 vom heiligen Kreuzberg auf der Rhön (Skorian),
3,825 vom Vesuv,
3,846 von Hinterhermsdorf bei Schandau in Sachsen (Skorian),
3,850 von der Iserwiese in Schlesien.

Der zeilanische ist in dünnen Splittern schön lauchgrün bis entenblau, giebt auch ein grünliches Pulver. Endlich nahm ich noch einen schwedischen Automolit vor, und fand ihn

4,351.

Alle diese Ergebnisse waren um so auffallender, als Hr. *Hermann Abich* *) neuerlich Analysen bekannt gemacht hat, die damit in keinen Zusammenhang zu bringen sind:

Automolit aus *Schweden.*		Dessgleichen aus *America.*
Kieselerde	3,84	1,93
Thonerde	55,14	57,09
Talkerde	5,25	2,22
Eisenoxydul	5,85	4,55
Zinkoxyd	30,02	34,80
	100.	100,59.

Herr *Plattner* hat bei mehrfach wiederholten Untersuchungen weder auf dem trocknen, noch auf dem nassen Weg Eisen im schwedischen Automolit nachweisen können; und käme dieses Metall wirklich darin vor, so könnte es nur als Spur seyn.

Zu verkennen ist nicht, dass eine besondere mineralogische Aehnlichkeit zwischen dem americanischen schwarzen Spinell und dem Automolit stattfindet; denn die Farbe

*) *Poggendorff's* Ann. d. Physik. 1831. Nr. 11.

Digitized by Google

von jenem ist stets auch mit Grün gemischt, nur dass jener noch dunkler und undurchsichtiger als dieser ist. Es schien mir daher sehr wahrscheinlich, *dass beide dasselbe färbende Metall, nämlich das oxydulirte Uran enthielten*, und es wurden in Vereinigung mit Herrn *Plattner* desshalb folgende Versuche angestellt.

Der *schwarze nordamerikanische Spinell* wurde für sich vor dem Löthrohre behandelt und erlitt nicht die mindeste Veränderung.

Das im Stahlmörser erhaltene Steinpulver, welches genau das Mittel zwischen grünlichweiss und grünlichgrau hielt, (vom schwedischen Automolit ist es grün) wurde im Phosphorsalz aufgelöst, wenig gab ein grünlichweisses Glas in der Hitze, mehr zugesetzt und im Oxydations-Feuer behandelt hatte es grünlichgelbe, im Reductions-Feuer aber die dem Uran eigenthümliche grüne Farbe. Noch mehr Steinpulver zugesetzt kam das sogenannte Opalisiren zum Vorschein, die Annäherung zum Email. Zugleich waren die deutlichsten Merkmale der Coëxistenz der Kieselerde zu sehen.

Es wurde ferner eine Partie Steinpulver mit zwei Volum-Theilen kohlensauren Natrons und so viel reinen Boraxes auf der Kohle zusammengeschmolzen, wobei nicht der geringste Zinkbeschlag zum Vorschein kam (der unter gleichen Umständen aus dem Automolit sehr stark erhalten wird). Die anfangs olivengrüne Fritte wurde zuletzt schwarz und ihr Pulver erschien blass gelblichgrün. Mit Hydrochlorsäure übergossen und erhitzt wurde das Ganze eingedampft, sodann im destillirten Wasser aufgeweicht, mit kohlensaurem Ammoniak abgestumpft, auch dieses im Uebermaasse zugesetzt, um das gefällte Uranoxyd wieder aufzulösen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde etwas abgedampft und es erschienen die deutlichsten gelben Flocken des Uranoxydes; sie wurde mit Phosphorsalz behandelt und etwas erwärmt um die Talkerde zu fällen (was erfolgte), und abermals filtrirt. In der neuen Flüssigkeit kam wieder das Uranoxyd in seinen Eigenthümlichkeiten zum Vorschein. — Der Rück-

Digitized by Google

stand auf dem ersten Filter hatte sich gelb gefärbt. Es wurden daher mit ihm wieder die obigen Löthrohr-Reactionen angestellt, und es ergab sich dabei, dass er nicht von Eisenoxyd sondern nur von Uranoxyd gefärbt sey. — Bei demselben Rückstande kam mit der Kobalt-Solution die schöne Reaction des Blauwerdens zum Vorschein, welche die Anwesenheit der Thonerde nachweist.

Hiernach besteht der nordamericanische schwarze Spinell aus Thonerde, Talkerde, Uranoxydul und Kieselerde, wahrscheinlich so in abnehmender Quantität, wie diese Bestandtheile hier genannt sind,

Man könnte nun den in Rede stehenden *Spinell* den *uranischen* oder kürzer *Uranspinell* nennen, wenn man ihn besonders unterscheiden will. Sehr wahrscheinlich enthält aber auch der Zeilanit von Zeilan ebenfalls und vielleicht noch mehr Uranoxydul, und könnte dann von den anderen Zeilaniten (Skorianen) weiter wesentlich abweichen, wie es der Farbe des Steinpulvers und der Eigenschwere nach wirklich der Fall ist.

Was es mit der von Herrn *Abich* unternommenen Analyse eines Automolits aus America für eine Bewandtniss habe, will ich um so weniger entscheiden, da jener Chemiker nur sagt, dass die Krystalle gross seyen, aber keinen Fundort, auch kein specifisches Gewicht dabei bestimmt. Dass er jedoch bei der Analyse des schwedischen Automolits sich geirrt habe, indem er das Uranoxydul ganz übersehen, welches darin ist, und dafür Eisenoxydul in einer Menge angiebt, in der es nicht darin enthalten seyn kann, erleidet keinen Zweifel. Hier ist der frühere Fehler von *Eckeberg* nur wiederholt.

Schlüsslich bemerke ich nur noch, dass es ausser den erwähnten Beispielen noch andere giebt, wo man Uranoxydul in den Gränzen eines Geschlechts als Vicar für Zinkoxyd, Eisenoxydul, Talkerde und Kalkerde anzusehen habe, oder um es anders zu bezeichnen, dass Uranoxydul mit jenen Körpern isomorph sey.

Freiberg am 11. Juli '1838.

Digitized by Google

4. *Neue Bestimmung der Uran-Phyllite,*

von

A. Breithaupt.

Es wiederholt sich immer wieder die Erfahrung, dass die gemeineren Mineralien viel zu wenig untersucht sind, ja zum Theile so wenig, dass ihre Charaktere in den Mineralogieen mit groben Fehlern stehen. So wird in den Mineralogieen kein anderes specifisches Gewicht von den *Uran-Phylliten* oder *Uranglimmern* angegeben, als 3,1 oder etwa 3,0 bis 3,2. Die grosse Verschiedenheit, die *Berzelius* zwischen dem *Chalkolith* und *Uranit* gefunden hat, liess mich längst schon wünschen, mehre Varietäten der Uran-Phyllite zu untersuchen. In neuester Zeit ist es mir erst gelungen, die erforderliche Menge zusammen zu bringen, und ich gebe nun als Resultat der Untersuchung die neue Bestimmung des Geschlechtes der

Uran-Phyllite *).

Protostatisch. Tetragonal, holoëdrisch, makroax. Spaltbar, basisch, auch prismatisch.

Härte $1\frac{1}{2}$ bis 3.

Gewicht 3,05 bis 3,6.

1. Specie. *Chalciner Uran-Phyllit* oder *Chalkolith.*

Perlmutterglanz.

Farbe: gras- bis smaragdgrün. Strich: apfelgrün, überhaupt wenig oder nicht von der Farbe verschieden.

Primärform: Tetragonales Pyramidoëder von 95°40′ und 143°2′, *Phillips.* Spaltbar, basisch, vollkommen; primär-prismatisch, deutlich.

Härte $2\frac{1}{4}$ bis 3.

In dünnen Blättchen nicht biegsam.

Specifisches Gewicht = 3,5 bis 3,6, oder besonders

3,583 eine Partie vom Riesenberge bei Johann-Georgenstadt.
3,619 eine dergleichen aus Cornwall; *eigene Wägungen.*

*) Man vergl. meine *vollständige Charakteristik* u. s. w. 3te Aufl. vom vorigen Jahre S. 41 u. 42.

Digitized by Google

Die Krystalle dieser Specie zeichnen sich noch zufällig durch Scharfkantigkeit aus.

Ich füge die genauesten Angaben der Fundorte bei. In Sachsen: George-Wagsfort bei Johann-Georgenstadt; Riesenberger Zug bei Eibenstock und Sosa, als auf Tannebaum-Stolln, Altemann-Stolln, Friedefürst sammt Osterlamm. Zinnwald, böhmischer und sächsischer Seits. Dreihakener Gebirge bei Michaelisberg in Böhmen. Cornwall. — Diese Specie wird hauptsächlich von Mangan-, Kupfer-, Blei- und Silberminern begleitet.

2. Specie. *Oligoner Uran-Phyllit* oder *Uranit.*

Perlmutterglanz.

Farbe: schwefelgelb bis zeisiggrün. Strich: schwefelgelb.

Primärform: der vorigen Specie ähnlich, näher nicht untersucht. Spaltbarkeit: der vorigen Specie gleich.

Härte 1½ bis 2.

In dünnen Blättchen biegsam.

Specifisches Gewicht = 3,05 bis 3,19 oder besonders

3,109 eine Partie von Rothe Grube am Milchschachen bei Johann-Georgenstadt, *eigene Wägung;*

3,115 eine näher nicht bezeichnete Varietät, nach *Mohs;*

3,121 die Varietät von Autun im Depart. Haute-Vienne, nach *Chambaux*, der überhaupt die erste Wägung gemacht hat;

3,145 dieselbe, *eigene Wägung.*

Die Krystalle dieser Specie sind nicht mit scharfen Kanten ausgebildet.

Von Fundorten merke ich folgende an. In Sachsen: Hölemann Stolln am Steinbach, Rothe Grube am Milchschachen, Hohneujahr sammt Unverhofft Glück am vordern Fastenberge, sämmtlich bei Johann-Georgenstadt; Zeisiggesang bei Karlsfeld. Autun im Departement Haute-Vienne. — Diese Specie wird stets von Rotheisenerzen begleitet.

Der Strich ist ein vortreffliches Kennzeichen der beiden Specien, bequem auch in solchen Varietäten zu unterscheiden, wo die Farben genähert erscheinen. Man nehme eine weisse Visitenkarte und streiche ein dünnes Blätt-

Digitized by Google

chen des Minerales mit einem unbiegsamen Messer feucht auf, wie man ein Pflaster streicht, und die Farbenverschiedenheit wird recht auffällig hervortreten. In dem Apfelgrünen des Striches der ersten Specie ist in der Regel keine Spur von Gelb. — Ueberhaupt weiset sich bei weicheren Mineralien der Strich am Besten auf steifem Papier nach, viel besser als auf Biscuit. — Die Strichversuche habe ich mit allen Varietäten angestellt und ganz constant gefunden.

Gewiss ist die gefundene Differenz der Specien viel grösser, als man irgend erwarten konnte. —

Stumpft man die Polkante des primären Pyramidoëders ab, so resultirt ein anderes, das homöometrisch mit den Scheel-Späthen und Xanthin-Späthen ist. Dieser Umstand lässt ein neues merkwürdiges Vicariren von Bestandtheilen (oder eine neue Art Isomorphism) erwarten.

Freiberg, am 15. Jul. 1833.

Zur organischen Chemie.

1. *Ueber einen Iodäther,*

von

J. F. W. Johnston *).

Wird eine gesättigte Lösung von Iod in Alkohol in heisse Salpetersäure, welche sich in einer weiten Flasche befindet, gegossen, so findet eine heftige Einwirkung Statt, unter Entwickelung von Salpeteräther, Essigsäure und Stickoxydgas, und gleichzeitig verschwindet die Farbe der Iodlösung. Wird die Erhitzung noch weiter unterhalten und allmälig festes Iod so lange zugesetzt, als die Einwirkung fortdauert und die Farbe verschwindet, so lagert sich beim Abkühlen ein durchsichtiges gelbliches Liquidum von öligem

*) Aus dem *Phil. Mag. and Journ. of Sc.* (Juni 1833. S. 415 u. ff.), übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

Ansehen ab, welches schwerer als Wasser ist und folgende Eigenschaften besitzt:

1. Der Geruch ist stark durchdringend, sehr verschieden von dem des Hydriodäthers *Gay-Lussac's*; der Geschmack ist brennend scharf, und haftet eine beträchtliche Weile auf der Zunge.

2. Frei von überschüssigem Iod, besitzt es eine blass gelbe Farbe, verfärbt sich aber bei gelinder Erwärmung in Folge theilweiser Zersetzung.

3. Es ist nicht leicht entzündlich und kann ohne Zersetzung nicht verflüchtigt werden. Wärme und Sonnenlicht zersetzen es in verschlossenen Gefässen, es färbt sich und setzt Iod in regelmässigen Krystallen ab. Lässt man es mit der sauren Flüssigkeit, in welcher es sich gebildet hatte, in Berührung, so bleibt es lange Zeit farblos. Der freiwilligen Verdampfung an offener Luft überlassen, verdickt es sich, wird entfärbt und verschwindet sehr langsam. Auf der Hand verflüchtigt es sich schnell und hinterlässt einen Fleck wie Iod.

4. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 60° F. gegen 1,34. Sein Siedpunct ist bei 230° F. Wird es in einer kleinen Retorte allmälig erhitzt, so beginnt bei 160° eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch überzudestilliren, während sich der Aether in der Retorte allmälig verdickt und dunkel färbt Bei 380° geht diese gefärbte Flüssigkeit sehr langsam, in Gestalt bräunlich rother Dämpfe über, welche sich im Halse der Retorte zu einem dunkelbraunen festen Körper condensiren, der hauptsächlich aus Iod besteht. Ueber der Weingeistlampe gehen Destillation und Zersetzung minder schnell vor sich; es entweicht Iod in reichlichen violett gefärbten Dämpfen, und es bleibt eine anscheinend leichte Kohle zurück, welche in der Flamme eines Lichtes sehr langsam verbrennt. Die klare, bei gelinder Wärme überdestillirende Flüssigkeit röthet Lackmus, giebt aber keinen Aether durch Vermischen mit Wasser.

Wenn man bei Bereitung dieses Aethers das Erhitzen so lange fortsetzt, bis alles Iod verschwunden, ohne mehr hinzuzufügen, so wird der, durch die saure Flüssigkeit

Digitized by Google

in Auflösung erhaltene, Aether wieder zersetzt, die Auflösung färbt sich, Iod sondert sich ab und verflüchtigt sich, und ölbildendes Gas entweicht. Führt man den Versuch in einer Tubulatretorte aus, so wird das im Halse der Retorte und im Recipienten condensirte Iod durch Absorption des entwickelten Oelgases allmälig in *Faraday's* Iod-Kohlenwasserstoff umgewandelt, welches in 1 bis 2 Zoll langen weissen Prismen krystallisirt oder einen festen Ueberzug im Innern des Halses bildet.

5. Es wird reichlich vom Alkohol, sowohl kaltem als warmem, gelöst und giebt eine farblose Lösung, woraus Wasser es zum grössten Theile mit brauner Farbe niederschlägt. Die alkoholige Lösung giebt beim Abdestilliren ein farbloses neutrales Destillat, welches durch Wasser nicht getrübt wird, sich aber, mit kaustischem Kali vermischt dem Licht ausgesetzt, bräunet, zum Beweise, dass es Iod enthält. In der Retorte bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit zurück. Aether vermischt sich damit in jedem Verhältniss und trennt es beim Umschütteln von der sauren Flüssigkeit, worin es gebildet worden. Der Aether könnte daher mit Vortheil bei der Bereitung des Iodäthers angewandt werden, wenn es nicht anderseits wieder schwierig wäre, ihn vollständig durch Wasser ohne Zersetzung davon zu trennen. Vom Wasser wird es in geringer Menge gelöst. Wäscht man den gelben Aether mit Wasser, so nimmt er an Menge ab, wird weniger flüssig und erlangt eine braune Farbe, welche bei weiterm Waschen allmälig dunkelbräunlich-roth wird. Die wässerige Lösung ist farblos und etwas sauer, was, wie aus diesen Reactionen hervorzugehen scheint, von der Gegenwart einer kleinen Quantität sowohl von Iodsäure, als von Iodwasserstoff herrührt.

6. Schwefelsäure zersetzt es in der Kälte, wobei es eine dunkelbraune Farbe erhält; beim Erhitzen wird es schmutzig schwarz und lässt Ioddämpfe entweichen. Einige kleine Prismen von gelblicher Farbe, welche wahrscheinlich Iodkohlenwasserstoff (Aetheriniodid) sind, condensiren sich im obern Theile der Röhre. Auf Salzsäure

Digitized by Google

schwimmt es unverändert, sobald aber der leichtere Theil verdampft oder aufgelöst ist, wird es braun und dicht, und sinkt zu Boden; gleichzeitig wird die Säure gelb. Salpetersäure ist in der Kälte ohne Wirkung darauf; die saure Lösung, worin es sich gebildet, hält es so lang in Auflösung, bis sie erkaltet ist; hat es sich aber einmal durch Abkühlung abgeschieden, so kann es durch Anwendung von Wärme nicht wieder gelöst werden.

7. Leitet man Chlorgas darüber, so wird Salzsäure erzeugt und der Aether wird roth. Es scheint indess nicht, dass er dadurch vollständig zersetzt werden könne; denn erhitzt man ihn gelinde, nachdem er lange Zeit der Einwirkung einer Chloratmosphäre ausgesetzt gewesen, so entweichen Chlor- und Salzsäuredämpfe und der Aether sinkt beim Eingiessen in Wasser scheinbar unverändert, ausser in Hinsicht auf Farbe, zu Boden.

8. Wenn der Aether durch Decantation der sauren Flüssigkeit, worin er sich gebildet hatte, erhalten worden, so röthet er Lackmus; wegen der Leichtigkeit, womit Wasser, kaustische und kohlensaure Alkalien ihn entfärben und theilweise zersetzen und wegen der Unmöglichkeit ihn zu destilliren, habe ich ihn bis jetzt noch nicht von solcher Beschaffenheit erhalten können, dass er, wenigstens an der Luft, diese Eigenschaft nicht in einem geringen Grade besessen hätte. Eine schwache Lösung von kaustischem Kali oder Natron übt darauf dieselbe Wirkung wie Wasser aus, d. h. er wird dadurch entfärbt und dem Volum nach vermindert; doch übt er, nachdem durch Waschen mit Wasser das Alkali entfernt worden, noch eine geringe Reaction auf Lackmus aus. Diess muss, meines Erachtens, einer partiellen Zersetzung zugeschrieben werden. Die Einwirkung einer concentrirten Lösung von kaustischem fixen Alkali ist von Wärme- und Gasentwickelung begleitet, nach deren Aufhören die alkalische Lösung roth gefärbt und der Aether, dessen Menge sehr abgenommen, farblos oder fast farblos erscheint. Mit reinem Wasser geschüttelt, färbt sich der Aether von Neuem und durch einen hinreichenden Ueberschuss von kaustischem Kali scheint er, gleich dem Salz-

Digitized by Google

aether, zu einem farblosen, nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden, Oele reducirt werden zu können.

Die alkalische Lösung zur Trockene verdampft, liefert ein Salz, welches, nach dem Wiederauflösen, keine Spur von Jodsäure zu erkennen giebt. Es schlägt das Blei mit der wohl bekannten gelben Farbe nieder, giebt aber mit salzsaurem Baryt keinen Niederschlag. Salpetersäure scheidet Iod aus der Lösung aus.

9. Nach der Behandlung mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali übt das Kalium nur eine sehr schwache Einwirkung auf den Aether aus; das Metall verliert seinen Glanz, es entweichen kleine Gasblasen und die Flüssigkeit wird schwach bräunlich. Wirft man Kalium in den zuerst erhaltenen Aether, so findet eine starke Einwirkung und Wärmeentwickelung statt, es wird Aether und Iodid erzeugt und Kohle bleibt zurück.

10. Trockener Phosphor wirkt sehr stark darauf ein, es wird Wärme entwickelt und Iodphosphor erzeugt. Dasselbe findet unter Wasser statt, und die überstehende Flüssigkeit enthält Iodwasserstoffsäure, woraus Salpetersäure Iod niederschlägt. Schwefel ist wirkungslos.

11. Quecksilber ist in der Kälte ohne Einwirkung auf den Aether, nur dass letzterer davon entfärbt wurde, in Folge theilweiser Zersetzung, indem das Quecksilber das freie Iod aufnahm, welches die Färbung verursachte. Gelinde erhitzt, überzog sich das Quecksilber mit einem grünlichen Häutchen und die in dem Aether durch die Wärme entwickelte Farbe verschwand. Dieses grünliche Häutchen getrocknet und erhitzt, wurde roth, zum Beweise dass etwas Iodid gebildet worden war. Die Zersetzung war aber durch die Wärme und nicht durch die Wirkung des Quecksilbers verursacht worden.

Dieser Aether kann auch mit Anwendung von gewöhnlichem Aether, anstatt des Alkohols, bereitet werden, in welchem Falle die Flasche, nachdem die Heftigkeit der Einwirkung nachgelassen hat, einige Tage hindurch an die Sonne gestellt und etwas mehr Iod zugefügt werden kann, sofern die Farbe noch langsam verschwindet. Zusatz von

Digitized by Google

wenig Schwefeläther liefert jederzeit durch Umschütteln eine Lösung von Iodäther in gemeinem Aether, welche, auf der Oberfläche schwimmend, leicht abgeschieden werden kann.

Die aufschwimmende saure Flüssigkeit des ersten Versuchs enthält eine grosse Menge Iod aufgelöst, zum Theil als Aether, zum Theile wahrscheinlich als *Faraday's* Aetheriniodid, zum Theil endlich als *Serullas's* Iodkohlenstoff Nicht aller Aether wird beim Erkalten ausgeschieden, ein zweiter Antheil fällt beim Zusatze von Wasser nieder und ein dritter endlich bei der Sättigung mit einem Alkali, freilich in beiden Fällen etwas gefärbt. Durch Schütteln mit Schwefeläther wird er am vollständigsten abgeschieden. Bei der Sättigung mit Natron wird die aufschwimmende Flüssigkeit dunkel gefärbt und kann zur Syrupsconsistenz abgedampft werden, giebt aber keine Krystalle. Die dunkele Farbe rührt nicht bloss von freiem Iod her, denn sie verschwindet weder durch langes Aussetzen an der Luft, noch beim Erhitzen, sondern vom Kohlenstoffe, welcher im Aether in einem besondern Zustande der Verbindung mit dem Iod, entweder als Ulmin oder als Azulminsäure, vorhanden ist. Durch Verdampfen zur Syrupsdicke und nachgehende Verdünnung mit kaltem Wasser wird eine kohlige Substanz abgeschieden, welche in heissem Wasser löslich ist und in diesem aufgelösten Zustand aus Bleisalzen ein gelbes Iodid niederschlägt. Alkohol zieht das Iod aus dieser kohligen Substanz nicht aus, durch Erhitzen über der Weingeistlampe kann es aber ausgetrieben werden, mit Hinterlassung einer schwammigen Kohle.

Wird die saure Flüssigkeit verdünnt und mit Ammoniak übersättigt, so fällt ein gelbes Präcipitat nieder, dessen Hauptbestandtheil *Serullas's* Iodkohlenstoff ist. Dieser Körper wird zuweilen auch bei der Zersetzung des Aethers durch trockenes kaustisches Kali erhalten Salpetersäure schlägt Iod aus der filtrirten ammoniakalischen Lösung nieder, und diese wird beim Verdampfen dunkel gefärbt, wie oben angegeben worden. Die gesättigte aufschwimmende Flüssigkeit liefert mit Chlorbaryum keinen Niederschlag.

Digitized by Google

Welches die wahre Zusammensetzung dieses interessanten Körpers sey, ist schwierig zu entscheiden. Nach der Art seiner Bildung durch Hülfe der Salpetersäure zu urtheilen, sollten wir auf die Gegenwart von Sauerstoff darin schliessen, während anderseits seine Eigenschaften und die Abwesenheit der Iodsäure, sowohl in der alkalischen Lösung, wodurch er zersetzt worden, als auch in der aufschwimmenden Flüssigkeit, welche nach der Neutralisation mit salzsaurem Baryt keinen Niederschlag giebt, zu einem entgegengesetzten Schlusse führen. Wird Iodsäure in Alkohol erhitzt, so findet eine Zersetzung statt und alles Iod destillirt über, doch zeigt der bemerkbare Geruch nach Hydriodäther, dass eine kleine Menge hiervon gebildet worden. Die Gegenwart des Alkohols in einer heissen Lösung scheint demnach mit einem Iodoxyd unverträglich zu seyn, wenn diess aber der Fall ist, so wird die Abwesenheit von Sauerstoff im Iodäther leicht erklärlich, wie wohl dieser unter dem Einflusse der Salpetersäure entstanden. Es ist wahrscheinlich, dass zuerst Salpeteräther gebildet werde, aus dessen Zersetzung die neue Iod haltige Zusammensetzung hervorgeht. Mir scheint es daher der Wahrheit am nächsten, dass der beschriebene Aether eine Verbindung von Iod mit Aetherin (C^4 H^8) ist, welche zu derselben Klasse von Zusammensetzungen gehört, als *Faraday's* festes Iodid. In der That erhielt ich in einem Versuch anstatt des Aethers eine Gruppe grosser Krystalle von Iod-Kohlenwasserstoff *).

*) Die in dieser Abhandlung als *Faraday's* Iodid beschriebenen durchsichtigen prismatischen Krystalle unterscheiden sich von diesem Körper, so wie er gewöhnlich beschrieben wird, dadurch, dass sie in Wasser leicht löslich sind und daraus durch eine sehr gelinde Wärme in schönen Prismen wieder verflüchtigt werden können.

Digitized by Google

2. *Die Diastase der Herren Payen und Persoz,*

von

F. V. Raspail *).

Diess ist der Name, den diese beiden Chemiker so eben einer Substanz beigelegt haben, welche nach ihnen, vorzugsweise die Eigenschaft besitzt, die Stärkmehlhüllen niederzuschlagen. Sie erhalten dieselbe in folgender Weise:

„Man zerstösst gekeimte Gerste, lässt sie eine Stunde lang in Wasser maceriren, filtrirt die Flüssigkeit durch Papier, erhitzt dieselbe einige Minuten im Marienbade von 60°, bis Flocken sich abgesetzt haben; hierauf filtrirt man von Neuem und giesst Alkohol in das Filtrat, welcher die *Diastase* daraus niederschlägt. Man reinigt dieselbe durch Wiederauflösen in Wasser und wiederholtes Fällen mit Alkohol."

„Dieser Stoff verhält sich neutral gegen Reagenzpapiere und wird vom basisch essigsauren Bleioxyde nicht gefällt; er zersetzt sich, wenn man ihn über 60° erhitzt, oder wenn man ihn im Wasser lässt; er verliert nämlich dadurch die Eigenschaft die Tegumente des Stärkmehls niederzuschlagen."

Um diese Substanz auf ihren wahren Werth zurückzuführen, will ich sie nach einander der Prüfung durch Induction, gemäss der in diesem Werke auseinandergesetzten Theorie, und durch Versuche, als Gegenprobe, unterwerfen.

Im Keimungsacte zerplatzen die Stärkmehlkörner schichtweis, indem die dem Cotyledon zunächst liegenden den Anfang machen; gleichzeitig bildet sich Essigsäure. Nun aber ist diese Säure ein kräftiges Lösungsmittel des Klebers und macht denselben sowohl im Wasser, wie im Weingeiste löslich. Lässt man daher Mehl von gekeimter Gerste in reinem Wasser eine Stunde lang maceriren, so wird sich

*) Aus dessen *Nouveau Système de Chimie organique* S. 562 — 564 übersetzt von dem Herausgeber. Man vergleiche hiermit S. 177 im vorigen Hefte.

**) Mém. sur *les tissus organiques*. §. 55. im 3n Th. der *Mém. de la Soc. d'hist. nat. de Paris* 1827.

Digitized by Google

das Wasser mit löslicher Stärke, Gummi, Zucker und solchem an Essigsäure gebundenen Kleber schwängern, aber beim Erhitzen dieser Lösung wird, in Folge der Entweichung eines Theiles der Essigsäure, oder ihrer Sättigung mit einigen in der Hitze aus den Geweben entwickelten Basen, ein flockiger Niederschlag erfolgen. Der Alkohol wird einen neuen Absatz von Flocken erzeugen, indem er die in der Flüssigkeit enthaltene lösliche Stärkmehlsubstanz und das Gummi fällt, und dieser Niederschlag wird nothwendigerweise auch einen ziemlich grossen Theil des gelösten Klebers zugleich mit niederreissen. Die wiederholten Waschungen und Fällungen werden nichts weiter bewirken, als Verminderung der Quantität dieses Gemenges, ohne dessen Bestandtheile im Geringsten zu verändern oder auszuscheiden.

In der That aber wird, so oft man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, die Säure, welche dem Kleber als Menstruum dient, in demselben Maasse geschwächt, und in Folge dessen wird ein Theil des Klebers selbst niederfallen; und dieser Erfolg wird sich ohne Ende wiederholen, obwohl in immer abnehmenden Verhältnissen, so lange noch etwas von der den Kleber auflösenden Säure in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Was geschieht also, wenn man diese Kleberlösung zu einer gewissen Zeit in eine Stärkmehllösung eingiesst? Die Säure lässt, indem sie verdünnt wird, einen Theil ihres Klebergehaltes fallen, welcher beim Niederschlagen eine gewisse Anzahl von Stärkmehltegumenten in sein Gewebe einhüllt, deren Dichtigkeit in Folge dessen vermehrt und sie mit sich niederreisst. Es ist mithin eine Klärung durch vegetabilisches Eiweiss.

Wir wollen nun sehen, ob, was die Theorie vorausgesehen, durch den Versuch bestätigt werde.

Ich habe gewöhnliches Getreidemehl eine viertel Stunde lang mit anfangs concentrirter Essigsäure maceriren lassen und das Ganze nachher mit dem 100 fachen seines Volumens Wasser verdünnt. Ich habe filtrirt und die Flüssigkeit in Stärkmehllösung gegossen, welche in weniger als

Digitized by Google

zehn Minuten davon geklärt wurde, indem die Tegumente niederfielen. Aber man darf nicht glauben, dass die saure Kleberlösung die einzige Substanz sey, welche fähig ist, die Tegumente niederzuschlagen. Jede Substanz nämlich, welche die Eigenschaft besitzt, bei Verdünnung mit Wasser niederzufallen, wird eine *Diastase* werden können; eine einfache Lösung gewöhnlichen Mehles wird also dieselbe Wirkung hervorbringen, wie eine Lösung gekeimter Gerste.

Was sage ich? Das reine Wasser selbst ist eine ausgezeichnete *Diastase*, wie es sich mir mit dem besten Erfolge bewährt hat, und zwar aus folgendem Grunde: das hinzugefügte Wasser vermindert die Dichtigkeit der gummigen Lösung und daher im Gegensatze die relative Dichtigkeit der in der Lösung suspendirten Tegumente; diese müssen daher viel schneller niederfallen.

Dieses letztere Mittel würde in der Anwendung sogar das beste seyn zur Klärung der Stärkmehllösung, insoferne die übrigen, was man auch thue, der Stärkelösung jederzeit fremde Substanzen beimengen werden; der einzige damit verknüpfte Uebelstand würde die grössere Verlängerung des Abdampfens der Flüssigkeit seyn *).

*) Im *Journ. de Chim. méd.* Jun. 1833. S. 359 weichen die Angaben der Herren *Payen* und *Persoz* über ihre sogenannte Diastase nur wenig von denen ab, welche *Raspail* oben angeführt hat. Bei Darstellung derselben wird der Aufguss der gekeimten Gerste im Marienbade bis 65° erhitzt, in welcher Temperatur der angeblich die Diastase begleitende stickstoffhaltige Körper gerinnen soll. In derselben Temperatur, bis 70°, soll die Diastase die Eigenschaft besitzen, augenblicklich die Stärkmehlhüllen zu zerreissen und zu fallen. Gilt es, Dexterin zu erhalten, muss die Temperatur bis zum Sieden gesteigert werden, in welcher Temperatur die Diastase ihre eigenthümliche Wirkung einbüsst und zersetzt wird; wird die Temperatur hingegen nicht über 70 bis 75° C. erhöht und dieser Hitzgrad eine Zeit lang unterhalten: so verwandelt sich das Dexterin in Zucker. Auf 100 Th. Stärkmehl werden 5 bis 10 Proc. gekeimter Gerste gerechnet. Die Diastase enthält um so weniger Stickstoff, je reiner sie ist. Uebrigens ist sie fest, weiss, unlöslich im Alkohol, löslich im Wasser; die Lösung ist neutral, ohne ausgezeichnetem Geschmack; sie wird nicht gefällt vom basisch essigsauren Blei, wie der dasselbe begleitende coagulabele stickstoffhaltige Körper; sich selbst überlassen, zersetzt sie sich binnen Kurzem und wird sauer. Aus Allem geht hervor, dass *Raspail's* Gegenbemerkungen im Allgemeinen wohlbegründet erscheinen. *D. H.*

Digitized by Google

3. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper,*

von

Dr. *Reichenbach.*

Zwölfte Fortsetzung.

Ueber das Naphthalin des Herrn Laurent und das Paranaphthalin des Herrn Dumas.

In mehrere deutsche Zeitschriften, darunter auch in dieses Jahrbuch, (1832 Bd. VI S. 73 ff.) ist eine Abhandlung von Herrn *Dumas* über das Naphthalin aus den *Ann. de Chimie et de Physique* übergegangen, worin sich dieser mehrmals auf einen Aufsatz von mir über denselben Gegenstand bezieht, den ich früher in diesem Jahrbuch (1831 Bd. I. S. 175 ff.) bekannt gemacht habe.

Unsere beiderseitigen Untersuchungen haben uns über einige Puncte zu verschiedenen Ansichten geführt, und indem Herr *Dumas* die Seinige entwickelt, spricht er sich über die Meinige in folgenden Worten aus:

„*Reichenbach* hat aus seinen eigenen Untersuchungen ei-
„nen ganz entgegengesetzten Schluss gezogen; man er-
„kennt aber bei der *Prüfung* seiner Arbeit, dass die
„meisten der von ihm erhaltenen Resultate einer Revision
„bedürfen, da ihm die Mittel zur Entdeckung der Gegen-
„wart des Naphthalins in den, von ihm vergebens darauf
„geprüften, öligen Flüssigkeiten unbekannt waren. (Vgl.
„N. Jahrb. VI. 78.)

Dass Herr *Dumas* meine Arbeit wirklich *einer Prüfung* unterworfen habe, wie er sich ausdrückt, muss ich bei aller grossen Achtung, die ich für die Verdienste dieses ausgezeichneten Naturforschers hege, in der That bezweifeln; sie müsste denn mit jener liebenswürdigen französichen Leichtigkeit vollzogen worden seyn, die der deutschen Literatur nicht selten bei unseren westlichen Nachbaren zu Theile wird, und die es ihnen häufig nicht zulässt, bis zu dem eigentlichen Sinn unserer Schriften einzudringen Denn

Digitized by Google

sonst würde Herr *Dumas* schwerlich öffentlich und in versammelter Akademie mir Unwissenheit zur Last gelegt haben, die, diessmal wenigstens, wenn solche vorhanden, in der That schwerlich auf meiner, sondern auf seiner Seite sich zeigen dürfte, wie aus dem Folgendem zu ersehen.

Die Meinungsverschiedenheit, durch welche er mich auf die Defensive setzt, besteht wesentlich darin, dass Herr *Dumas* das Naphthalin für einen in der Steinkohle präexistenten Stoff ansieht, ich dagegen es für ein Product der trockenen Destillation u. s. w. halte.

Den Beleg für die Wahrscheinlichkeit, dass die Steinkohlen Naphthalin enthalten, entnimmt er aus einer Arbeit des Herrn *Laurent*, seines Eleven, bei welcher dieser letztere Naphthalin im Steinkohlentheere gefunden hat, während ich *unter bestimmten Umständen*, keinen darin gewahr werden konnte. Der Grund soll nun darin liegen, dass meine Arbeit unrichtig, dass ich mit den Mitteln zur Entdeckung des Naphthalins unbekannt gewesen sey, in Folge dessen meine Angaben einer Revision bedürftig.

Ich habe mich keiner anderen Mittel bedient, als der bisher einzig bekannten, welche die Engländer angaben, so wie einiger von mir aufgefundener. Frage ich nun aber, welches denn jene unbekannten Mittel zur Darstellung des Naphthalins aus Steinkohlentheer eigentlich seyen, so bestehn sie sämmtlich: 1) in Anwendung von — 10° C. Kälte, 2) in einigem Alter des Theers, um der Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffes Zeit zu gewähren, und 3) in Durchleiten von Chlorgas durch das Theeröl.

Was die beiden ersten betrifft, so habe ich Steinkohltheeröl, welches im Winter 1830 zu diesen Untersuchungen mit besonderer Sorgfalt bereitet worden, jetzt schon 2½ Jahre altern, und den ganzen Winter 1832 der Kälte ausgesetzt stehen lassen, die nicht blos auf — 10°, sondern oftmals unter — 20° C. fiel. *Naphthalin aber ist nie herauskrystallisirt*, und der Inhalt der Flaschen, den ich öfters in der Kälte untersuchte, blieb zu allen Zeiten vollkommen klar und flüssig. Dann habe ich Chlorgas durch dasselbe Theeröl streichen lassen, wie es die französische Vor-

Digitized by Google

schrift angiebt, nämlich 4 Tage lang ohne Unterbrechung; hierauf habe ich es mit Wasser mehrmals ausgewaschen, dann destillirt und das Destillat in zwei Hälften abgenommen. Den Theer habe ich zwar dabei sich verdunkeln und verdicken gesehen, aber die Bildung von Naphthalin ist *vollkommen ausgeblieben.* Ich habe sodann beide in eine Kältemischung gebracht, wobei nach Herrn *Laurent* schon bei + 5° C. Naphthalin hätte auskrystallisiren sollen; diess geschah aber nicht nur in dieser Temperatur nicht, sondern auch nicht bei der oben angegebenen von — 10° C. Um Alles zu erschöpfen, steigerte ich die Kälte bis auf — 22° C., die ich mehrere Stunden andauern liess, aber auch diess vergeblich; das Oel blieb durchaus frei von Naphthalinkrystallen. Die Angaben der Herren *Dumas* und *Laurent* haben sich auf allen diesen Wegen nirgends bestätigt. Es ist vielmehr weder im Theere präexistentes Naphthalin, von den Steinkohlen abstammend, noch durch Oxydation oder Decomposition des Theeres mittelst Chlor erzeugtes Naphthalin zum Vorscheine gekommen. In *demjenigen* Steinkohlentheer also, den ich anwandte, ist auch *mit den angeblich neuen Mitteln des Herrn Dumas kein Naphthalin aufzufinden.*

Wie aber ist es möglich, dass ein so tiefer Kenner der Chemie, wie Herr *Dumas*, es auf sich nehmen kann, unter die einfachen Zerlegungsmittel des Theeres so mächtige Agentien, wie Jahre lange einwirkenden atmosphärischen Sauerstoff und Chlorgas aufzunehmen, Stoffe, von denen vorauszusehen, dass sie hier direct nur als die stärksten Zersetzungsmittel eingreifen könnten? Wie kann man Zerlegung und Zersetzung für gleichbedeutend nehmen, und eine solche Verwechslung zur Waffe in einer Controverse gebrauchen? Und zwar nicht etwa, um einen schon anerkannt vorhandenen Körper abzuscheiden, sondern um erst für sein bestrittenes und unwahrscheinliches Vorhandenseyn in der Theermischung einen Beweis aufzustellen! Gesetzt, bei Anwendung von

Digitized by Google

Sauerstoff und Chlorgas lieferte der Theer wirklich Naphthalin (was aber nicht der Fall): könnte uns Herr *Dumas* dieses Naphthalin wirklich im Ernst und mit gutem Gewissen, ohne andere empirische Stütze, als Educt entgegenhalten wollen? — Ich glaube nicht.

Zum Glücke bedarf es dessen Allen nicht. Ich habe, um Herrn *Dumas* zu widerlegen, gar nicht einmal nöthig, an der Richtigkeit seiner Beobachtung zu zweifeln, dass er in der That Naphthalin aus *seinem* Steinkohlentheer ausgezogen habe, selbst ohne Anwendung von Chlor u. dergl. Aber was war diess für ein Theer? Hätte der geniale Franzose meine Abhandlung wirklich gelesen, *geprüft*, wie er sagt, hätte er weniger von seinem Talente sich fortreissen, als von der Geduld sich fesseln lassen, so würde er darin gefunden haben, was er in seiner Abhandlung ganz unberührt lässt, dass zwischen Theer und Theer ein Unterschied ist, und dass Theere, je nachdem man sie aus glühenden Gefässen, oder aus nicht glühenden, bei bloser Verkohlungshitze, erzeugt, erhält, eine sehr verschiedene chemische Zusammensetzung besitzen. Und diese Verschiedenheit betrifft gerade am allerstärksten den Gehalt an Naphthalin, der auf der einen Seite überaus gross ausfallen, auf der andern bis auf Nichts herabsinken kann. Hierüber sagen Herr *Laurent*, wie Herr *Dumas*, kein Wort. Man erfährt aus Ihren Aufsätzen mit keiner Andeutung, ob der Theer eigens und rein bereitet worden, oder ob es Steinkohlentheer von den gewöhnlichen Gasbeleuchtungen war. Stammte er aus den grossen Etablissements bei den *Abbatoirs du faubourg Montmartre*, die ich selbst sah: so schliesst er alle Bedingungen zu einem reichlichen Naphthalingehalt ein. — Die Frage über die Beschaffenheit seines Theeres lässt sich indess mit ziemlicher Zuverlässigkeit voraus beantworten. Wäre es Theer gewesen, welcher mit allen erforderlichen Vorrichtungen und Cautelen absichtlich bereitet worden wäre, um zu verhüten, dass weder er selbst, noch seine Dämpfe, an irgend einer Stelle mit glühenden Wänden in Berührung

Digitized by Google

kommen, welcher in keinem Stadium seiner Bildung die eigentliche blose Verkohlungshitze überschritten, nirgends Verrussungseinwirkung erlitten hätte, mit Einem Worte: ein *reines*, unversehrtes Product der trockenen Destillation constituirte, wie ich diess in meiner oben erwähnten Abhandlung umständlich auseinander gesetzt habe: so hätte diess Veranstaltungen und Umständlichkeiten erfordert, von denen die Verfasser gewiss Meldung gethan und die sie nicht stillschweigend übergangen haben würden, auch nicht hätten übergehen können, weil sie in diesem Falle gewusst hätten, dass sie wesentlich zur Sache gehören, und dabei von entscheidendem Einflusse sind. Sie sagen aber kein Wort davon, und beweisen also damit, dass sie meine Abhandlung nicht nur *nicht geprüft*, sondern *nicht einmal recht gelesen* haben, aber dennoch, auf gut französisch, genug davon zu wissen glauben, um sie für unbrauchbar zu erklären. — Während nun das Gesagte einen negativen Beweis abgiebt, so fehlt es anderseits auch nicht an einem positiven; denn es findet sich in Herrn *Laurent's* eigenen Angaben schon ein eröffnender Schlüssel. Er sagt nämlich (*Poggendorff's* Annal 1832 H. 6. S. 377 u. 378.), dass er aus seinem Theere bei der Destillation noch nicht ganz die Hälfte Theeröl gewonnen habe, das übrige fester Rückstand geblieben sey, den er unter einer Steigerung der Hitze bis zum fast jedesmaligen Zerspringen des Retortenhalses ausdestillirt habe. Ein reiner Verkohlungstheer aber giebt nicht weniger als die Hälfte, sondern weit mehr als die Hälfte Theeröl, nämlich ungefähr 70 Proc., und kaum 30% festen Rückstand; solcher Theer aber, welcher in hoher Glühhitze, wie bei den Gaslichtanstalten, in immerfort glühenden Eisenröhren erzeugt wird, ist sehr mit schwarzem Pech und *Russ* überladen, und giebt desshalb bei der Destillation kaum die Hälfte Theeröl. Offenbar war aber Herrn *Laurent's* Theer, in Uebereinstimmung mit seinen eigenen Angaben, solches unreines Material, und folglich ganz natürlich reich an, bei der Verkohlung durch Verrussung gebildetem, Naphthalin, wie ich diess ebenfalls in meiner Abhandlung in *Schweigger-Seidel's*

Digitized by Google

neuem Jahrbuch 1831 Heft 2. näher auseinander gesetzt habe.

Der Grund, warum es Herrn *Laurent*, nach seinem eigenen Geständnisse, (a a. O. S. 378.) nicht immer gelungen, aus *jedem* Steinkohlentheere durch Erkältung Naphthalin darzustellen, liegt nicht, wie er meint, darin, dass der Theer nicht alt genug, nicht lange genug der Luft ausgesetzt gewesen, sondern in dem ungleichen Gange der Verkohlungen in den Gaslichtretorten, die bald stärker bald schwächer glühen, je nachdem geheitzt, je nachdem gefüllt und ausgeleert, oder ruhig fortgefeuert wird. Die dabei obwaltende ungleiche Temperatur, der verschiedene Feuchtigkeitszustand der angewandten Steinkohlen, der Unterschied der Arbeiter, deren jeder seine Retorten mehr oder minder stark in Glut erhält, schneller oder langsamer arbeitet, sind lauter Umstände, die einen sehr verschiedenen Napthalingehalt bedingen. Dazu kommt dann noch, dass die verschieden zusammengesetzten Oele nach ihren eben so verschiedenen specifischen Gewichten in den Vorlagen sich ablagern, und der obere Theer immer eine andere Zusammensetzung hat, als der unten liegende,

Wir haben uns demnach gar nicht zu wundern, und ich habe es nicht zu bestreiten, dass die Herren *Laurent* und *Dumas* Naphthalin in *ihrem* Theere gefunden haben; es ist in solchem Theere vielmehr eine ganz normale Erscheinung, beweisst indess aber offenbar für die Behauptung, dass Naphthalin in den Steinkohlen präexistire durchaus nichts. Unbekanntschaft mit der Sache fällt also nicht mir zur Last, sondern sie fällt vielmehr auf Herrn *Dumas* selbst zurück, der meinen Aufsatz über diesen Gegenstand nicht gründlich kannte. Und eine Revision meiner Arbeit kann nach dem, was Herr *Dumas* Neues, aber, meines Erachtens, Irriges aufgestellt hat, so wenig statt finden, dass vielmehr umgekehrt seine Arbeit einer Revision, und zwar nach meinen Erläuterungen, bedürftig ist. Sie muss damit beginnen, dass er sich einen reinen Theer verschafft, der mit sorgfältiger und *gewissenhafter* Abhaltung aller die blose Verkohlung überschreitenden Hitze erzeugt worden ist. Will Herr *Dumas*

Digitized by Google

nur Wahrheit suchen, so wird er dann, bei wiederholten Versuchen, leicht von der Genauigkeit meiner Angaben sich überzeugen; wird er aber *Recht haben* wollen, so braucht er blos die Verkohlungshitze etwas über die nöthigen Gränzen zu steigern, und die Bildung neuen Naphthalins wird nicht ausbleiben. Dann wäre natürlich jeder weitere Streit hierüber unnütz und zwecklos.

Fassen wir nun die Frage, ob Naphthalin in den Steinkohlen bereits gebildet vorhanden sey oder nicht, für sich ins Auge: so hat Herr *Dumas* vielleicht Recht, wenn er sagt, „dass sie in absolutem Sinne schwerlich gelöst werden könne"; so lange wenigstens, als es noch an einem directen Reagens auf Naphthalin fehlen wird. Nichts destoweniger berechtigen uns aber die Erfahrungen, zu deren Besitze wir bis jetzt vorgerückt sind, zu Aufstellung von grossen Wahrscheinlichkeiten, die den Ansichten des Herrn *Dumas* durchaus nicht günstig sind. Wenn man Steinkohlentheer erlangen will, welcher frei von solchem Naphthalin seyn soll, das ein Product der Verkohlung und Verrussung ist, so muss man mit vieler Vorsicht zu Werke gehen. Die Verkohlungsgefässe dürfen durchaus nicht ins Glühen kommen, und da diess, um die Ladung der Retorte bis in ihre Mitte hinein zu verkohlen, bei Steinkohlen doch am Ende unvermeidlich wird: so muss man den überdestillirten Theer gebrochen auffangen, indem man die Vorlagen von Zeit zu Zeit wechselt, und nur jenes Theeres sich bedient, der sicherlich früher überging, ehe die Retorte zu glühen begann. Gegen das Ende, wo Glühhitze eintritt, bildet sich immer einiges Naphthalin, und zwar in der Verlarvung des sogenannten Paranaphthalins, das sich dann unter den sämmtlichen Theer mischt und ihn ohne Unterschied naphthalinhaltig macht, wenn man nicht zuvor die naphthalinfreyen Theerabtheilungen geborgen hatte. — Ich ging dabei immen so zu Werke, dass ich Steinkohlen in einer geräumigen Glasretorte in ein Sandbad setzte, und dann aus einer gusseisernen Kapelle destillirte, die ich nie glühend werden liess. So lange ich so verfuhr, erhielt ich immer Theer, der aus

Digitized by Google

Eupion, Kreosot, Picamar, Paraffin, Moder, Schwefel u. s. w. zusammengesetzt war, aber lediglich kein Naphthalin enthielt; sobald ich aber über diese Schranken hinausging, konnte ich im Theere das Auftreten des Naphthalins nachweisen, das sich dann späterhin durch seine blumenartige Krystallisationen im Retortenhalse zu erkennen giebt. Man könnte hier vielleicht einwenden, dass das Naphthalin erst in jener höhern Hitze Gasform annehme, folglich früher nicht habe übergehen können und bis dahin nur in der Retorte sich angehäuft habe. Diess ist aber keinesweges der Fall. Denn *erstens* ist das Naphthalin flüchtig genug, um nach des Herrn *Dumas* eigenen Angaben gleich „mit der ersten Fraction der Theerdestillation rein überzugehen", wobei natürlich von Glühhitze nicht die Rede seyn kann. Ueberhaupt braucht dieselbe bei der Theerdestillation auch nicht einmal in dem letzten Stadium in Anwendung zu kommen; denn *zweitens* ist die Steigerung der Hitze bis zum Glühen der Gefässe bekanntlich nicht der Verkohlung an sich wegen nothwendig, sondern darum, weil die sich in der Berührung mit der Retorte zuerst, und zwar lange vor dem Glühen, verkohlenden Steinkohlen schmelzen, zusammenbacken und dann eine feste Kruste um die übrige noch unverkohlte Steinkohlenmasse bilden, welche ein so schlechter Wärmeleiter ist, dass die Hitze in das Innere der Masse nicht einzudringen vermag, wenn man die äusseren Umhüllungen nicht in solchem Grad erhitzt, dass nicht nur die Retorte, sondern auch die Kohlenkruste, welche die Anhäufung der Hitze in den Retortenwänden verursacht, selbst bis zum Glühen gebracht wird. Dann aber ist die Periode da, und die Umstände sind gegeben, wo sich Naphthalin nicht sowohl entwickelt, als vielmehr erst bildet, und zwar aus den Dämpfen der innern, eingehüllten, nun erst zur Verkohlung gelangenden Steinkohle. Wäre das Naphthalin, wie Herr *Dumas* es ansieht, in den Steinkohlen präexistent, oder wäre es auch nur ein Product der Verkohlung an sich, so müsste es gleich mit den ersten Theerdämpfen, dem Producte der Verkohlung der äusseren Steinkohlenschichten, mithin lange vor Ein-

Digitized by Google

tritt der Glühhitze übergehen, kraft der Flüchtigkeit des Naphthalins und in Uebereinstimmung mit der eigenen Erfahrung des Herrn *Dumas* am Theeröle, der zufolge es ja bei der blosen Destillationshitze des Theeröles willig übergeht, in einem Temperaturgrade, der weit unterhalb der Verkohlungshitze liegt, von der Glühhitze daher in noch viel grösserer Ferne absteht.

Es giebt aber noch eine andere Betrachtung, welche der Wahrscheinlichkeit, dass das Naphthalin in der Steinkohle präexistire, im hohen Grade widerstrebt. Die Steinkohle kann man nämlich, wenn sie gleich Kohle heisst, durchaus nicht als eine Kohle betrachten. Sie ist im Wesentlichen eine Kohlenwasserstoffverbindung, und steht als solche dem Gagat, Asphalt, Bernstein, und selbst den Harzen, dem Holze, der Fleischfaser ohne allen Vergleich näher, als der eigentlichen Kohle. Sie verträgt so wenig Hitze, dass sie vielmehr schon in verhältnissmässig niederen Temperaturen schmilzt, zusammenbäckt u. s. w. Hätte man sie gegenwärtig zu benennen, so würde man sie gewiss, statt Steinkohle, eher bituminoses Holz nennen, mit dem sie ungefähr auf gleicher Stufe chemischer Constitution steht. In meiner oben angezogenen frühern Abhandlung habe ich gezeigt, dass man auch aus Holztheer und aus Thiertheer Naphthalin ebenso bereiten könne, wie aus Steinkohlentheer, indem man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Nun wird aber Niemand versucht seyn, anzunehmen, dass dieses Naphthalin im Buchenholz oder im Pferdefleisch, welche in dieser Beziehung ganz auf derselben Stufe stehen, wie die Steinkohle, präexistire. Ich habe ferner dort auseinandergesetzt, wie man Naphthalin aus Alkohol, Aether, Steinöl, direct durch Verrussung darstellen könne, und neuerlich eine Bestätigung meiner Ansichten in meiner Abhandlung über das Kreosot (N. Jahrb. B VII. S. 18) mitgetheilt. Diese Stoffe müssen aber doch sämmtlich als frei von Naphthalin betrachtet werden, und wenigstens die beiden ersteren sind gewiss in dieser Beziehung ganz unverdächtig. — In allen diesen Fällen aber war, ohne Ausnahme, zur Bildung des Naphthalins die Einwirkung einer

Digitized by Google

bedeutend hohen Temperatur nothwendig, welche stets bis zum Glühen gesteigert werden musste; in der That äusserte Rothglühen nur schwache, und erst Weissglühen eine kräftige productive Wirkung. Erwägt man nun, dass die Steinkohle, eine durch Wärme so leicht veränderliche Kohlenwasserstoffverbindung, durchaus eine hohe Temperatur ohne Veränderung nicht erträgt, in der Glühhitze aber ganz zersetzt wird: so kann man mit Sicherheit annehmen, dass sie im Schoosse der Erde, weder während ihrer Entstehung, noch die lange Zeit ihres Bestandes über, jemals irgend einer bedeutend hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sey, geschweige einer solchen Hitze, welche nach unseren jetzigen Erfahrungen zur Bildung des Naphthalins nothwendig ist. Die Muthmassung also, dass die Steinkohle fertiges Naphthalin enthalte, ist nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft, und so lange keine anderen besseren Beweise aufgefunden werden, nicht nur ohne alle Wahrscheinlichkeit, ohne allen Halt, sondern auch gegen alle Analogie.

Herr *Dumas* äussert, dass die Frage der Präexistenz des Naphthalins für die Geologie von sehr hohem Interesse sey, und glaubt, dass man daraus Licht zur Schätzung des Druckes und der ursprünglichen Temperatur der verschiedenen bituminösen Producte schöpfen werde, spricht sich aber nicht näher über Art und Weise aus. Handelte es sich um den Gewinn einer neuen Mineralspecies, so legen die Geognosten auf den Besitz einiger Fossilien mehr oder weniger vordersamst bekanntlich sehr wenig Werth. Handelte es sich aber um den Wärmegrad, den die Steinkohlen muthmasslich bei ihrer Bildung besessen haben, so sieht man aus meinen Zusammenstellungen, dass die Meinung des Herrn *Dumas* in diagonalem Widerspruche mit der chemischen Constitution der Kohlenwasserstoffverbindung steht, die wir Steinkohle nennen. In dem bekannten Maasse der Wärme, welches diese Verbindung verträgt, besitzen die Geologen einen festen Anhaltspunkt zu der Folgerung, dass jene ursprüngliche Temperatur keine hohe gewesen seyn könne, selbst wenn man auch einen bedeutend höhern

Digitized by Google

Luftdruck zulassen will, was mit ihrer vegetabilen Abkunft jedoch bis auf einen gewissen Grad unvereinbar ist. Bei der von mir dargethanen Thatsache aber, dass das Naphthalin zu seiner Bildung einer weit höhern Temperatur bedarf, als die Existenz der Steinkohle als solche zulässt, würden die Geologen, weit entfernt Licht aus der Annahme der Präexistenz des Naphthalins in derselben mit Herrn *Dumas* zu schöpfen, vielmehr in Wiedersprüche zwischen Natur und Experiment gerathen.

Die Abhandlung des Herrn *Laurent* fängt gleich in der ersten Linie mit einer Unrichtigkeit an. Er sagt darin, dass *Kidd* der Entdecker des Naphthalins sey. Die Gerechtigkeit gebietet aber, dass man *Garden* in dieser Ehre schütze, die ihm gebührt. Im Jahre 1820 legte dieser die ersten Nachrichten davon in den *Ann. of Philos.* Bd. XV S. 74, nieder. *Thomson* beschäftigte sich hierauf damit und machte Mittheilungen davon a a. O. Bd. XVI S. 85. Erst im Jahr 1821 stellte Dr. *Kidd* seine Versuche an, die er in den *Philos. Transact.* von demselben Jahre P. II bekannt machte. Daher erkennen nicht blos die Engländer *Garden* als den wahren Entdecker des Naphthalins an, sondern auch *Berzelius* in seinem Lehrbuche, *L. Gmelin* in seinem Handbuche u. s. w.

In dem *Edinb. new philos. Journ.* Octbr 1832., und aus diesem im *Schweigger-Seidel's* N Jahrb. 1832. Bd. VI. S. 104 findet sich eine Notiz über das Naphthalin von *A. Connel*, welche hier beiläufig Erwähnung verdient. Man hatte ihm aus einer langen engen eisernen Röhre, die früher zu einem Oelgasapparate gehört, nun aber einige Jahre unbenutzt an der Luft gelegen hatte, weisse Krystalle mit einer schwarzen pechartigen Masse vermengt, gebracht. Die Röhre hatte früher zur Verbindung des Gasometers mit der Retorte gedient, in welcher abwechselnd Fischthran und Palmöl verkohlt worden. Die weissen Krystalle wiesen sich als Naphthalin aus. — Diess wäre eine Bestätigung meiner Angaben, dass Naphthalin nicht blos aus Steinkohlen bereitet werden könne, sondern auch aus anderen Kohlenwasserstoffverbindungen, und zwar hier aus Fischthran und Palmöl. Herr *Connel* geht nun auf Muthmaassungen über die Entstehungsweise dieses Naphthalins über, und entscheidet sich für die Meinung, dass dieses Naphthalin *nicht während* der Destillation gebildet, sondern erst später durch freiwillige Zersetzung des Oeltheers unter Mitwir-

Digitized by Google

kung der Luft entstanden sey. Er schliesst sich in dieser Beziehung der Ansicht des Herrn *Laurent* an, und glaubt, dass ich in meinen Versuchen aus Steinkohlentheer darum kein Naphthalin erhalten habe, weil mein Theer zu jung gewesen sey.

Dieser Ansicht kann ich nicht beitreten. Denn *erstens* ist mein Theer, wie bereits erwähnt, fast dritthalb Jahre alt, und es hat sich in dieser Zeit, obwohl ein Theil davon nur mit Papier lose bedeckt war, kein Naphthalin darin erzeugt. *zweitens* ist die Erscheinung von Naphthalin aus einer glühenden Retorte, aus welcher Fett destillirt worden, nicht nur nichts Befremdendes, sondern ist nach dem, was ich vom Thieröl, Holzöl u. s. w. dargethan habe, chemisch gesetzlich und nothwendig. Endlich aber ist auch der Umstand, dass man diese Krystalle nach mehreren Jahren, wo sie als Naphthalin längst hätten sollen verdünstet seyn, vorfand, nicht so räthselhaft, als es auf den ersten Anblick scheinen möchte. In einer langen Röhre stagnirt nämlich die Luft ganz ungemein, wenn sie nicht durch besondere Sollicitationen zum Zuge bestimmt wird. Ein Beispiel habe ich so eben vor Augen; es sind jetzt neun Monate verflossen, seit ich Kreosot durch glühende Röhren geleitet habe, wobei sie sich innen mit Naphthalinkrystallen auskleideten, und obgleich diese Porcellanröhren nur kurz sind und an offener Luft liegen, so sind gleichwohl die Krystalle zur Stunde *noch nicht* alle verschwunden, was gewiss über Nacht vollbracht gewesen wäre, hätten sie auf einer flachen Schaale gelegen. Einen andern Fall habe ich beobachtet, der noch deutlicher dieses Sachverhältniss zeigt. In ein offenes, sogenanntes Zuckerglas, mit 4 Zoll weiter Mündung, liess ich unreines Naphthalin sammeln, um es nachher durch Sublimation zu reinigen; zufällig gerieth diess in Vergessenheit, und das Glas blieb drei Jahre lang, blos mit einem einfachen Papiere zugedeckt, stehen. Als man es wieder vornahm, war zu meiner Verwunderung nur ein kleiner Theil des Naphthalins verdunstet, die grösste Menge aber unter dem Schutz einer dünnen, etwas fettigen Staubdecke ruhig im Glase geblieben. Offenbar hatte sich ganz auf gleiche Weise das Naphthalin des Herrn *Connel* erhalten, und die ganze Erscheinung schliesst also nichts in sich, was nach dem, was wir bereits über diesen Gegenstand wissen, noch problematisch wäre, oder was zur Unterstützung der Ansicht der Herren *Dumas* und *Laurent* dienen könnte.

(Beschluss im folgenden Hefte.)

Digitized by Google

Anhang.

1. *Extrait du Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem, pour l'année* 1833.

(Beschluss von S. 190)

„Que sait-on de la cause de la formation des Dunes sablonneuses qui s'élèvent en différens endroits de la côte maritime de l'Europe, le long des bords de l'océan Atlantique et de la mer du Nord, et qui défendent une partie de la Hollande? — Que sait-on ou peut-on conjecturer avec raison concernant le tems où les Dunes ont été formées en rapport avec les autres formations géologiques? En quoi leur état actuel diffère-t-il de ce ce qu'elles ont été autrefois? — Quelle instruction peut-on tirer de l'Histoire du Païs concernant la cause de l'absence de Dunes en plusieurs endroits du rivage de la mer du Nord, entr'autres entre *Petten* et *Kamperduin?*" —

„Quelle est la nature des terres, appelées *acides* en agriculture? — Quelle en est la composition? — Quels sont les changemens qu'elles subissent par les opérations qui tendent à les corriger, soit par l'addition d'autres matières?"

„Que sait-on par l'expérience de la vertu nourrissante de plusieurs végégaux employés à la nourriture du bétail, tels que les Tréfles, la Spargoute, l'Esparcette, la Luserne, les Vesses, les Lentilles, les Carotes, la Bete-rave, et les Pommes de Terre, tous comparés aux herbes de pâturage et au foin ordinaire? — La différence de ces fourrages et leur influence sur l'engrais des bestiaux et sur la quantité et la qualité des produits du lait, peuvent-elles être déterminées par la connaissance chimique de la composition et des principes constituans de ces plantes, et quels sont ces principes? — Quelles sont, d'aprés le résultat d'un tel examen, les plantes les plus nourrissantes?"

Voyez Chomk, Archiv für Agricultur-Chemie, publié par Hermbstaedt. Vol. IV. cah. 2.

Plusieurs expériences, faites dans les années dernières en *Europe* et en *Amerique*, par rapport à la température intérieure de la terre, paraissant indiquer une augmentation de chaleur en raison de la profondeur, on désire „une revue et un examen critique de ces expériences, afin de déterminer si l'on doit en conclure, qu'une chaleur plus forte existe au centre de la terre, ou bien, si l'augmentation de chaleur, observée dans les expérien-

Digitized by Google

ces mentionées, peut être expliquée soit par la compression et le courant de l'air dans les mines, soit par d'autres causes? — Jusqu'à quel point ces recherches peuvent-elles suffire pour expliquer l'origine des sources chaudes et des phénomènes volcaniques, ainsi que d'autres changemens que subit la terre à sa surface?"

Voyez sur cette matière: D'Aubuisson, Traité de Géognosie, p. 424. Fourier, Ann. de Phys. et de Chim. XXVII. 136. Cordier, Mem. du Mus. d'Hist. Nat. XV. 162. Kupffer dans les Annales de Poggendorff, XCI. 160. Edinburgh Review, No. 103. p. 49. Fox, Philos. Magaz. IX. 94.

Quoique l'efficacité des fumigations au moyen du *Chlore, Chlorures* (*Chlorites*) de *Chaux* et de *Soude*, des *Gaz acides Nitrique et Muriatique* pour désinfecter l'air, en décomposant les causes materielles de la contagion, paraisse assez solidement prouvée par les faits qui se trouvent exposés entr'autres dans le mémoire de M. le Doct. *Stiprian Luïscius* (*Natuurk. Verhandel. van de Holl. Maatschappy der Wetensch.* T. XIII. p. 7.) il paroit néanmoins que l'opinion de quelques médecins distingués, tant Allemands qu'Anglais, sur l'inefficacité de ces fumigations commence à prévaloir chez quelques personnes, d'autant plus que ce moyen a paru insuffisant pour arrêter les progrès du *Cholera*. La Société demande en consequence „s'il y a des raisons suffisantes de révoquer en doute l'efficacité de ces fumigations, pour arrêter les progrès des différentes maladies contagieuses; ou bien cette efficacité est elle aussi solidement prouvée, que l'on puisse encore de nos jours se servir de ces fumigations, pour désinfecter l'air dans les salles des malades et autres pièces habitées, sans entraver la ventilation très nécessaire de l'air et sans nuire a la santé des malades, spécialement des poitrinaires? Quelles fumigations méritent enfin la préférence selon les circonstances diverses?"

M. *W. Henry*, Chimiste distingué à *Manchester*, a publié dernièrement des expériences très intéressantes sur la faculté, que possédent des températures médiocrement élèvées, d'anéantir la propriété de certaines matières contagieuses, et spécialement celles du virus de la vaccine et de la fièvre scarlatine, à produire ces maladies chez des individus sains. Ces expériences méritent d'être soigneusement répétées et augmentées, pour pouvoir en tirer des consequences pratiques certaines. La Société demande en conséquence un mémoire fondé sur des experiences, faites avec tout les soins possibles par l'auteur lui-même, sur la faculté de la chaleur d'anéantir le pouvoir des matières contagieuses de se communiquer à d'autres personnes saines, et sur la manière dont on peut se servir de cette faculté pour désinfecter les choses suspectes sans les endommager.

Philos. Magazin 1831. Nov. p. 303—302, — Erdmann's Journal für technische u. öconomische Chemie. Vol. XIII. cah. I. p. 19.

Digitized by Google

Comme il est du plus grand interét pour le public, que tout doute, concernant le pouvoir de la vaccine comme préservatif contre la petite vérole, non seulement pour quelque tems, mais pour toujours, disparaisse entièrement; et que l'apparition fréquente de la petite vérole, dite *modifiée*, chez ceux qui antérieurement ont été vaccinés, fait naitre effectivement ce doute chez bien des personnes, même chez quelques protecteurs de l'inoculation de la vaccine, l'on demande: „1) D'où vient que chez les personnes, qui ont eu la petite vérole, soit naturellement ou par inoculation, la petite vérole modifiée ne se montre présque jamais: tandis qu'on l'observe très souvent, depuis quelques années, après l'inoculation de la vaccine? 2) La petite vérole modifiée fournit-elle une preuve de l'insuffisance de la vaccination, pour anéantir totalement la prédispositon à la petite vérole? — Si non: — doit on déduire alors son apparition des circonstances, qui ont eu une influence nuisible sur le pouvoir préservatif de la vaccine dans le corps organisé vivant? 3) A quelles circonstances doit-on surtout faire attention dans le choix des personnes qu'on destine pour être vaccinées? 4) En cas qu'il est d'une grande importance, qu'il soit bien décidé d'avance si l'objet, qu'on se propose de vacciner pour le préserver contre la petite vérole, a une bonne disposition pour subir cette opération, le Gouvernement, ne doit il pas veiller par des lois médicales, que cette opération, n'ait jamais lieu qu'après l'avis d'un Médécin?"

„Que sait-on avec certitude des mouvemens, que l'on observe dans les feuilles de plusieurs plantes, tant de ceux, qui se répètent lentement toutes les 24 heures, que de ceux, qui s'opérent avec plus de vitesse, et moins régulièrement, comme dans *l'Hedysarum gyrans*, ou enfin de ceux, qui proviennent d'un contact direct ou indirect, comme dans certaines plantes dites sensibles? A quel point est-on parvenu dans l'explication plus ou moins fondée de quelques-uns de ces Phénomènes? Les observations de *Dutrochet*, sur lesquelles il a basé une théorie, ont-elles été confirmées par des recherches ultérieures, ou bien ces recherches pourroient-elles les appuyer suffisament, pour que l'on puisse considérer ces observations comme décisives?"

Voyez Cuvier, Histoire des Progrès des Sciences Naturelles. Vol. III. p. 167. sq.

Comme on a observé depuis longtems une grande différence entre la durée de la vie végétale dans les graines des plantes, dont la plûpart ne conserve que pendant une année la propriété de pouvoir germiner, tandis que d'autres conservent cette propriété pendant plusieurs années, la Société demande „une dissertation, qui expose tout ce que l'expérience a fait voir concernant la conservation de la vie végétale dans les graines et dans les plantes en

Digitized by Google

différentes circonstances; et qui fait voir ensuite ce qu'on pourroit faire ou essayer pour conserver plus longtems la vie végétale dans différentes graines et autres parties des plantes; surtout à l'égard des plantes qui peuvent servir à quelque usage?"

Comme il parait prouvé par l'expérience, que la différence qui existe entre les liqueurs vineuses et alcooliques, préparées de graines, de fruits et d'autres substances végétales, surtout par rapport à la propriété inébriante, ne dépend pas uniquement de la quantité d'Alcool que ces liqueurs contiennent, mais aussi d'une huile volatile ou essentielle et âcre, qu'elles renferment, on demande: „Quelles sont les liqueurs spiritueuses qui contiennent la plus grande quantité d'une telle huile essentielle? — De quelle manière celle-ci peut-elle en être séparée? — Offre-t-elle quelque différence lorsqu'elle a été obtenue de différens végétaux? — Quelles en sont les propriétés et quel est son effet sur le corps humain? — Jusqu'à quel point peut elle communiquer des propriétes nuisibles aux liqueurs spiritueuses, et de quelle manière celles-ci peuvent-elles être corrigées?"

Voyez: Hensmanns, Mém. de l'Acad. de Bruxelles pour l'année, 1822. Pelletan, Journ. de Chim. Medicale 1825. Fevr. 76. 1826. p. 81. Bertillon et Guiktan, Ibid. 1825. Fevr. 78. Auberger, Ann. de Chim. et de Phys. XVI. 210. Körte, Schweigger's Journal. I. 274.

Le prix pour une réponse bien satisfaisante à chacune de ces questions est une médaille d'or de la valeur de 150 florins, et de plus une gratification de 150 florins d'Hollande, quand la réponse en sera jugée digne. Il faut adresser les réponses, bien lisiblement écrites en Hollandais, Français, Anglais, Latin ou Allemand, en lettres italiques, affranchies, avec des billets de la manière usitée à *M. van Marum*, Secrétaire perpétuel de la Société.

La Société a nommé Membre Honoraires:

John Lindley, Profess. de Botanique à l'Université de Londres.
W. Buckland, Profess. de Minéralogie et de Géologie à l'Université d'Oxford.

---

2. *Anzeige für chemische Fabriken und Laboratorien.*

Da bereits mehrfach Anwendungen von *Rutil* (*Titanoxyd*) gemacht werden: so dienet hiermit zur Nachricht, dass dieses Mineral in Pfunden à 1 Rthlr. bei dem Schichtmeister *Nauendorf zu Freiberg in Sachsen* zu haben ist. Sobald sich der Bedarf mehrt, wird auch Ermässigung des Preises eintreten.

Digitized by Google

Zur organischen Chemie.

Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper,

von

Dr. *Reichenbach.*

Zwölfte Fortsetzung.

(Beschluss von S. 234.)

Ueber das Naphthalin des Herrn Laurent und das Paranaphthalin des Herrn Dumas.

Was endlich das *Paranaphthalin* des Herrn *Dumas* betrifft, so thut es mir leid, das Bekenntniss ablegen zu müssen, dass ich auch in dieser Beziehung seinen Ansichten nicht beipflichten kann. Ich besitze diesen Stoff schon 1829, und obwohl mir an ihm Verschiedenheiten vom Naphthalin auffielen, so vermochte ich doch keine solche darunter zu erkennen, die bei der übrigen grossen Uebereinstimmung desselben mit dem gewöhnlichen Naphthalin mir entscheidend genug erschienen wären, um mich zu einer Trennung des Erstern von Letzterem für genugsam berechtigt zu halten. Die Elementaranalyse, die Herr *Dumas* unlängst damit vorgenommen und bei der er das Naphthalin und das sogenannte Paranaphthalin qualitativ und quantitativ übereinstimmend zusammengesetzt gefunden hat, kann meiner Zurückhaltung nur einen Rechtfertigungsgrund mehr hinzufügen, vermöge deren ich es nicht über mich gewinnen konnte, damit, als mit einem neuen Stoff, aufzutreten, was

Digitized by Google

ich mehrere Jahre vor Herrn *Dumas* hätte thun können. Es ist indess sehr leicht und geschwind geschehen, nach einigen schnellen Versuchen die Register der Wissenschaft mit einem angeblich neuen Stoffe zu belasten, sie aber wieder davon zu reinigen, ist ungleich schwerer; man sollte dabei mithin sehr vorsichtig und umsichtig zu Werke gehen, um nicht gewissermassen der ganzen menschlichen Gesellschaft einen möglichen Irrthum zu verkaufen. Der Leser mag indess nach dem, was ich hierüber zu bemerken habe, sich selbst sein Urtheil bilden.

Das sogenannte Paranaphthalin erscheint bei der trokenen Destillation immer erst dann, wenn die Retorte ins Glühen kommt, anfangs in geringer Menge, wenn aber das Glühen voll und die Verkohlung der Steinkohlenladung im letzten Stadium ist, in sehr reichlicher. Es tritt in Gemeinschaft mit einem fettigen, mit einem gelben Stoffe, mit einem etwas dikflüssigen Oel und mit Paraffin auf und bildet eine griesige, citrongelbe Masse, die schon im Retortenhalse hängen bleibt, ja ihn, wenn man sie nicht schmilzt, bisweilen verstopft. Das Oel kann man theils schon durch Filtriren, leichter noch durch scharfes Auspressen zwischen Fliesspapier entfernen. Die weitere Behandlung habe ich weniger schwierig gefunden, als Herr *Dumas* sie beschreibt. Die ganze trockene Masse löst sich nämlich ohne Anstand in siedendem Alkohol, selbst in blosem siedenden Weingeiste von 0,82 vollständig auf, nur muss man nicht zu wenig nehmen, die Substanz vorher möglichst zerkleinern, und namentlich das Sieden längere Zeit und unter beständigem Umrühren fortsetzen. Beim Abkühlen fällt das sogenannte Paranaphthalin, grösstentheils krystallinisch, wieder daraus nieder, wogegen nicht blos der Rest des Oeles, sondern auch die grössere Menge des gelben Stoffes gelöst bleibt. Das Niederfallende erscheint bedeutend blässer gelb und der Alkohol goldgelb gefärbt. Wiederholt man diese Auflösung einigemal mit frischem Alkohol, oder destillirt man nach Herrn *Dumas* den Körper für sich, so wird er bald ganz farblos, setzt sich aus dem Alkohol in weissen blätterigfederigen Krystallen und bei der Sublimation in durch

Digitized by Google.

sichtigen Tafeln ab; in der Retorte bleibt ein geringer rothbrauner Rückstand.

Was hierbei nun nicht fehlen kann, erräth man leicht, wenn man sich meiner Angaben über das Paraffin erinnert. Es kann nämlich nicht ausbleiben, dass, falls man sich auch in dieser Weise des gelben Stoffes gänzlich entledigt hätte, dennoch das Paraffin im ganzen Verlaufe dieser Operationen steter Begleiter des Paranaphthalins hat bleiben müssen. Denn die Farbe, die Krystallisirbarkeit, die Flüchtigkeit, die Schwerlöslichkeit in Alkohol stimmen ganz mit dem überein, was Herr *Dumas* von seinem neuen Stoffe angiebt. Allein dabei hat es noch nicht sein Bewenden; auch der gelbe Stoff, wenn gleich er auf seine Farbe verzichtete, weicht auf diesen Wegen noch nicht vollständig. Ich hatte eine Parthie von den sogenannten Paranaphthalin im September vorigen Jahres mit mir nach Wien genommen und diesen Körper dort verschiedenen Personen, namentlich Herrn *Heinrich Rose* gezeigt, ohne jedoch in der Naturforscher-Versammlung selbst einen besondern Vortrag darüber zu halten. Es war damals schneeweiss und blätterig krystallisirt; als ich es aber nachher einige Monate lang hatte am Lichte stehen gelassen, war es im verschlossenen Glase allmälig wieder gelb geworden. Dem gelben Stoffe kommt nämlich die Eigenschaft zu, mit der Zeit zu dunkeln. Seitdem habe ich es noch mehrmals in Alkohol aufgelöst; die gelbe Farbe schien auch so gänzlich in diesem zurückzubleiben, dass die Krystalle bläulich weiss daraus niederfielen; dennoch gelbten sie, an die Sonnenstrahlen gebracht, in Kurzem wieder auf der ganzen Oberfläche. Es war also sichtbar, ausser dem Paraffin, noch das Princip des gelben Stoffs in die Substanz des Paranaphthalins eingewoben, und zwar in einer Weise, in welcher seine gelbe Farbe verlarvt war, vielleicht also in eigenthümlicher chemischer Verbindung. Meine Untersuchungen über diesen gelben Stoff, mit dem ich mich schon verschiedentlich beschäftigt habe, sind noch nicht vollendet; ich kann also damit noch nicht hervortreten, werde es aber späterhin thun, falls nicht die Thätig-

Digitized by Google

keit eines Andern mir hierin zuvorkommt. Aber so viel kann ich hier schon aussprechen, was auch jeder bereits sehen muss, dass Herrn *Dumas's* Paranaphthalin dem gegründeten Verdachte blossteht, ein zusammengesetzter Körper zu seyn aus gelbem Stoffe, Paraffin und einer dritten Substanz — in Hinsicht auf welche letztere, meines Dafürhaltens, wenig Hoffnung übrig ist, dass sie etwas Anderes sey, als gewöhnliches Naphthalin, wie aus dem Folgenden erhellen wird.

Herr *Dumas* sagt selbst, dass er sich bis jetzt von seinem Paranaphthalin nur eine so geringe Menge zu verschaffen im Stande gewesen sey, die ihm nicht erlaubt habe, das Atomengewicht desselben zu bestimmen. In einer so schwierigen, so gar leicht zu Selbsttäuschungen führenden Sache fehlte es ihm also schon vor Allem an der zu einer sattsamen Prüfung und gründlichen Untersuchung unentbehrlichen Menge. Sie ist aber so gar schwer eben nicht zu erlangen, denn sie bildet sich bei der Steinkohlverkohlung wie bereits angeführt, in ziemlich reichlicher Menge; ich besass davon wohl schon ein ganzes Pfund. Dann sagt er an einer andern Stelle wörtlich:

„Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine schmutzig-
„grüne Farbe, die wahrscheinlich von geringen Spu-
„ren der orangefarbenen Materie herrührt, welche das
„*Paranaphthalin stets begleitet*".

Er räumt eine innige Verbindung mit dem gelben Stoffe selbst ein, hat also niemals einen reinen Körper in den Händen gehabt, ihn gleichwohl aber isomer mit dem Naphthalin gefunden. — Brachte ich jene Substanz in Schwefelsäure, so wurde sie davon, unter Färbung dieser Letztern, ganz aufgenommen, wenn ich nur wenig von dem bezeichneten Körper nahm; brachte ich aber viel hinein und erwärmte die Säure, so entwickelte sich eine Oelhaut, und beim Erkalten konnte ich einen gestockten Reif abnehmen, der sich bei näherer Untersuchung als reines, weisses Paraffin auswies. Zu dieser Beobachtung konnte Herr *Dumas* nicht gelangen, einerseits weil ihm, wie es scheint, die Existenz des Paraffins noch unbekannt geblieben, anderseits

Digitized by Google

weil er eine zu geringe Menge Substanz sich verschafft hatte, um zur Abscheidung des Paraffins mittelst Schwefelsäure genug zu haben. — Die Gegenwart des Paraffins folgt also nicht blos aus der Theorie, sondern sie ist auch experimental nachgewiesen; die Gegenwart des gelben Stoffes hat Herr *Dumas* selbst eingeräumt: — die Beweise für die Nichteinfachheit sind also vollständig.

In ihren *physischen Eigenschaften* fand ich die Substanz, je länger ich mit ihr umging, desto mehr sich dem Naphthalin nähern. Anfänglich hatte ich eine Freude an ihr und bearbeitete sie mit Liebhaberei, weil ich mir die Ehre einer hübschen neuen Entdeckung davon versprach. Ihre Krystalle waren prachtvoll citrongelb mit einem ganz herrlichen Schimmer; sie war viel schwerer löslich in Weingeist, als Naphthalin, viel strengflüssiger, verkohlte statt zu sublimiren u. s. w. Allein als ich sie wiederholt mit Alkohol behandelte, verschwand die schöne Farbe stufenweise; sie wurde allmälig weiss, die Löslichkeit in Alkohol nahm zu, die Strengflüssigkeit ab, die Siedhitze näherte sich immer mehr der des Naphthalins, und zu Verkohlung auf dem Platinlöffel, die nun immer kleinere Kohlereste lieferte, gesellte sich endlich ein Sublimat von glänzend weissen Flitterchen, die wie ein Schnee in der Luft umherflogen und an dargebotene kalte Körper sich krystallinisch anlegten — Alles Erscheinungen, die das gewöhnliche Naphthalin charakterisiren. Schmolz ich die Substanz, so irisirte sie mit derselben Lebhaftigkeit, wodurch das Naphthalin in diesem Zustande sich auszeichnet; beim Erstarren befolgte sie ganz dieselben Gesetze der starken Zusammenziehung, der krystallinisch blätterigen Textur, einer gewissen eigenthümlichen Raschheit der Verbreitung der Krystallisation im Beginn ihres Eintrittes durch die ganze Masse, des Glanzes der Oberflächen, der auffallenden Porosität, über die sich schon *Thomson* 1821 beklagte, des Grades der Härte, der Geschmacklosigkeit, der Durchsichtigkeit u. s. w.; kurz sie verhielt sich ganz wie gemeines Naphthalin, den starken Geruch und die reine Farblosigkeit dieses Letztern ausgenommen. Das allerreinste Paranaphthalin,

Digitized by Google

schneeweiss krystallisirt, färbte sich beim Einschmelzen wieder etwas schmutzig, und der Geruch war bei reineren Proben zwar nur sehr schwach, aber doch entschieden — naphthalinartig; bei unreineren schien er indess fast ganz verschwunden. Herr *Dumas* thut des Geruches, des Geschmacks und der Farbe in seiner ganzen Abhandlung keine Erwähnung. Warum nicht? Als ich endlich noch das specifische Gewicht zu Rathe zog, konnte ich auch in dieser Beziehung keinen überzeugenden Unterschied zwischen Naphthalin und Paranaphthalin wahrnehmen. Beide waren schwerer als Wasser. Vom Naphthalin giebt *Ure* das specifische Gewicht zu 1,048 an. Die Wägungen, auf welche diese Angabe beruht, sind aber sicherlich mangelhaft, in Folge der zahllosen Risse und innerlichen Höhlungen, welche bei dessen Erstarren unvermeidlich entstehen. Nach einigen sorgfältigen Wägungen, die ich damit auf einem *Nicholson* vorgenommen habe, fand ich bei reinem, durchsichtigen, farblosen, geschmolzenen Naphthalin, das ich selbst aus Buchenholztheer bereitet und worin ich die Höhlungen alle so ausgebohrt hatte, dass ich sie mit Wasser füllen konnte, das specifische Gewicht = 1,153 bei 18° C. Diese Zahl wird der Wahrheit ziemlich nahe kommen; dennoch ist auch sie noch nicht ganz genau und wird mit der Zeit in der zweiten und dritten Decimale vielleicht noch Berichtigungen erleiden. Das angebliche Paranaphthalin aus Steinkohle aber zeigte ein specifisches Gewicht von 1,147 ebenfalls bei 18° C. Herr *Dumas* giebt auch kein specifisches Gewicht an. Hier ist der Unterschied in den Eigengewichten zwischen beiden Naphthalinarten ganz gewiss kleiner, als der Unterschied der beiderseitigen Reinheiten und Porositäten, in Folge der Erstarrung, und kann wohl mit einigem Recht ausser Betracht gelassen werden, so dass also auch das specifische Gewicht für die Identität beider Substanzen eher Zeugniss ablegt, als derselben widerspricht.

Eine Prüfung *der chemischen Eigenschaften* giebt keine günstigeren Resultate für Herrn *Dumas*. Denn Krystalle von sogenanntem Paranaphthalin, welche ich durch oftmalige Auflösung in Alkohol ganz weiss erhalten, dann aber

Digitized by Google

sublimirt in schönen Blättchen aus dem Retortenhalse gezogen, also einer doppelten Reinigung unterzogen hatte, und die meines Erachtens ihres Paraffin-Gehaltes ziemlich entledigt seyn mochten, da sie schon die einem reinen Naphthalin eigenthümliche Sprödigkeit zeigten, unterwarf ich nebst reinem Naphthalin, das ich aus Holztheer mittelst Verrussung dargestellt hatte, einer Anzahl vergleichender Versuche, wovon ich hier einige anführen will.

Schwefelsäure von 1,850 greift kalt reines Naphthalin nicht sogleich an; ich hatte es schon eine Stunde lang darin liegen, ehe ich eine schwache Bräunung der Säure gewahr ward, während das Naphthalin ganz weiss darin umherschwamm. Nach einigen Tagen aber ward es allmälig aufgezehrt und die Säure schwarzbraun. — Paranaphthalin, welches mit Alkohol gereinigt worden, wurde hellgrün beim Einbringen in die Säure; die Farbe ging aber nach mehreren Stunden in Dunkelgrün, und zuletzt in Schwarz über. — Sublimirtes Paranaphthalin wurde sogleich schmutziggrün, wie diess auch Herr *Dumas* angiebt, nach einigen Stunden aber ebenfalls und eben so schwarz, wie jene beide. Grün entsteht bekanntlich nicht blos aus Blau und Gelb, sondern in manchen Fällen auch aus Schwarz und Gelb; mithin ist die Erscheinung der grünen Farbe hierbei ganz klar, indem die Schwefelsäure durch vermittelnde Oxydation in dem Paranaphthalin das gelbe Princip gelb, das Naphthalin schwarz macht, und so die temporaire grüne Färbung bewirkt.

Salpetersäure greift kalt das reine Naphthalin gar nicht an. — Paranaphthalin aus Alkohol ebenfalls nicht. — Paranaphthalin von der Sublimation aber entwickelte damit schnell rothes Oel, das erst mit rother Farbe aufgelöst wurde, dann aber ins Grünliche überging; das Paranaphthalin selbst blieb aber übrigens unangegriffen, wie das reine Naphthalin. Es wurde also von der Säure blos eine anhängende ölige Substanz aufgelöst, oder ein fremdartiger Gemengtheil zu Oel umgeändert und gelöst, während das darin enthaltene Naphthalin unversehrt blieb.

Digitized by Google

Salzsäure wirkte weder auf das Naphthalin noch auf das Paranaphthalin.

Essigsäure und *Kleesäure*, beide concentrirt, lösen kalt weder das Eine noch das Andere.

Kalilauge in concentrirtem Zustande wirkt weder kalt noch siedend auf beide Körper.

Weingeist löst kalt beide langsam und gleichzeitig auf, doch nur wenig; erhitzt aber von beiden viel.

Aether löst beide rapid auf;

Kohlensulphurid ebenfalls beide mit grosser Raschheit.

Olivenöl löst beide kalt, das Paranaphthalin etwas langsamer.

Terpenthinöl löst kalt beide, fast gleichzeitig;

Eupion beide ziemlich gleich schnell;

Kreosot beide allmälig;

Picamar beide gleich langsam.

Kurz es fand ein beständiger Paralellismus Statt, und wo die geringste Divergenz eintrat, lenkten beide Stoffe durch Beweise von dem Zusammengesetztseyn des Paranaphthalins alsbald wieder in die gemeinschaftliche Bahn ein.

Der Umstand, dass Herr *Dumas* aus den ersten Fractionen seines Theeröls Naphthalin, aus den letzten aber Paranaphthalin zog, eignet sich zu keiner Einwendung gegen die aus meinen Beobachtungen hervorgehenden Folgerungen. Denn die Bestandtheile des Theeres sind nach meinen Untersuchungen bekanntlich von sehr ungleicher Flüchtigkeit; Eupion u. a. ist leichtflüchtig, Paraffin schwerflüchtig der gelbe Stoff aber am schwerflüchtigsten. Das Naphthalin, welches theilweise mit dem Ersten überging, war noch frei von den Letztern und konnte leicht rein dargestellt werden; wogegen das mit den Letztern übergehende die bezeichnete zu Täuschungen führende Verbindung damit einging.

Unter solchen Umständen, ich bekenne es, verlor ich den Muth, die Substanz als einen neuen Stoff zu Markte zu

Digitized by Google

bringen. Wenn gleich noch einige schwache Unterschiede von dem gewöhnlichen Naphthalin übrig bleiben, als ungleich geringere Flüchtigkeit an offener Luft und, was davon unmittelbar herrührt, also damit zusammenfällt, sehr schwacher Geruch, etwas höhere Schmelz- und Verflüchtigungshitze: so lassen sich doch diese Unterschiede nicht nur ganz einfach aus der gemischten Natur der Substanz und den Beschaffenheiten ihrer Bestandtheile erklären, sondern ich sah sie auch mit jedem Reinigungsschritte mehr und mehr schwinden; und wenn ich gleich bis an jene Gränze, an welcher völlige Coïncidenz eintritt, mich nicht fortarbeitete, weil sie meiner Mühe keinen Lohn mehr bot: so sah ich sie doch mit solcher Ueberzeugung nahe vor mir liegen, hatte der Beweisgründe für die Identität des neugeglaubten mit dem alten Stoffe so viele und so sprechende vor Augen, dass ich, selbstüberwunden, meine Hoffnungen aufgab.

Das Paranaphthalin des Herrn *Dumas* ist demnach, so weit wenigstens meine jetzige Kenntniss der empyreumatischen Stoffe reicht, nichts Anderes, als gewöhnliches Naphthalin, verunreinigt bald durch Verbindung mit einer kleinen Menge Paraffin, bald mit einer Wenigkeit eines andern spröden, an der Luft und dem Lichte gelb werdenden Körpers von ganz abweichenden Eigenschaften, bald mit beiden zugleich, von denen jedem aber eine geringe Quantität hinreicht, in die Charaktere des Naphthalins solche scheinbare Abänderungen zu bringen, dass man in die Täuschung fallen kann, die Verbindung für einen neuen einfachen Grundstoff zu halten.

Sollte ich aber gleichwohl Unrecht haben, sollte ich mich in allen meinen Beobachtungen vergriffen haben und in meinen Folgerungen fehlgegangen seyn, was ich bei gewohnter Vorsicht kaum befürchten darf; sollte wirklich ein Paranaphthalin existiren, das als ein einfacher näherer Bestandtheil der Producte der trockenen Destillation gegen meine Einwendungen sich erweisen liesse: so bin ich schlüsslich zu Aufrechthaltung der Ehre meiner Landsleute gezwungen, dem Herrn *Dumas* die wenig erfreuliche Nach-

Digitized by Google

richt zu geben, dass er dennoch nicht der Entdecker desselben wäre, sondern dass diese Ehre einem Deutschen zukäme. Er vergleiche in *Gehlen's neuem allgemeinen Journal der Chemie*, Band V. S. 272 bis 287 den Aufsatz unseres trefflichen, allzu früh verewigten *F. C. Vogel* zu Baireuth, um unter den Producten der trockenen Destillation des Bernsteins ausführlich alle jene Stoffe beschrieben finden, das fettige Oel, den gelben Stoff und, unter den Namen *flüchtiges Harz*, genau dieselbe Substanz, mit allen den Eigenschaften und Verwandschaftsverhältnissen, welche Herr *Dumas* unter dem Namen Paranaphthalin uns vorgelegt hat. Er wird ersehen, dass wir schon seit 1805, also bereits seit 28 Jahren in Deutschland diese zusammengesetzte Substanz kennen. Sie wird auch schon längst in unseren Lehrbüchern unter dem Namen „flüchtiges Harz des Bernsteins" aufgezählt, ist aber weder im Bernsteine, noch in der Steinkohle und deren Theeren an und für sich enthalten, sondern erscheint nach meinen Erfahrungen eben so am Ende der Rectification des Holztheers, des Thiertheers aus Fleisch, Horn, Lederabfällen u. s. w., so bald man nur die erste Verkohlung selbst am Ende stark genug in die Hitze trieb; sie ist mithin überhaupt nichts Neues, sondern längst eine allgemein bekannte Sache.

Wenn ich nun durch Alles dieses dargethan haben dürfte, dass sich Herr *Dumas* sowohl in der Prüfung seines Gegenstands übereilt, als in dessen Beurtheilung getäuscht habe, auch mit der Geschichte desselben unbekannt gewesen sey: so ist hingegen doch auch anzuerkennen, dass diess ein Versehen sey, dem von den Ruhmvollsten der Naturforscher kaum einer noch ganz entgangen ist; und sollten Herrn *Dumas* diese Zeilen jemals zu Gesichte kommen, so möchte ich ihn bitten, darum die Huldigung nicht zu misskennen, die ich dem seltenen Reichthume seiner Kenntnisse, der Ueberlegenheit seines Talents und seinen vielfachen ausgezeichneten Verdiensten um die schönste der Naturwissenschaften, die Chemie, aufrichtig zolle.

Blansko, im Juni 1833.

Digitized by Google

Zur Geologie und Hydrologie.

Ueber

die merkwürdigen Quellen-Verhältnisse des westlichen Abhanges des Teutoburger Waldes,

von

Gustav Bischof

in *Bonn.*

Der von Seiten eines hohen Königlichen Ministerii der Geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten an mich ergangenen Auftrag, eine im vorigen Jahre zu *Lippspringe*, ganz in der Nähe der *Lippe*-Quellen entdeckte warme Quelle zu untersuchen, gab mir die angenehme Veranlassung, im vergangenen April diese hinsichtlich ihrer Quellen-Verhältnisse so äusserst interessante Gegend zu besuchen. Meine hierüber angestellten Beobachtungen und Versuche werden der Gegenstand dieses Aufsatzes seyn.

Wenn ein Reisender die kurze Strecke Weges von *Salzkotten* nach *Paderborn* und *Lippspringe*, ungefähr 2½ Meilen, zurücklegt, so wähnt er beim Anblicke der vielen bedeutenden Flüsse, aus krystallklarem Wasser, welche er passirt, vielleicht in der Nähe eines weit ausgedehnten hohen Alpengebirges zu seyn, aus welchem sich auf dieser Strecke mehrere Thäler mit grossem Flussgebiet öffnen, und den Gebirgsabhang des *Teutoburger Waldes* ist er geneigt für die letzte Hügelreihe des fernen Hochgebirges zu halten. Im hohen Grade sieht er sich aber getäuscht,

Digitized by Google

wenn er dieses Gebirge besteigt und etwa eine Meile von jenen Orten ab, und ungefähr 600 bis 700 Fuss über denselben, schon auf die Wasserscheide zwischen dem Stromgebiete des *Rhein's* und der *Weser* gelangt. Hier drängt sich ihm die Frage auf: woher nehmen jene Flüsse ihren so bedeutenden Wasservorrath? — Vergleicht der Reisende das unbedeutende Flussgebiet jener, dem westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* entströmenden, Flüsse mit dem oft zehn bis zwanzig Mal grösserm Flussgebiete der aus dem Schiefergebirge des *Rhein's* kommenden und in den Rhein sich mündenden Flüsse und Bäche zwischen *Bonn* und *Bingen*, und betrachtet er die verhältnissmässig so geringe Menge Wassers der letzteren: so kommt er bald zu der Ueberzeugung, dass nur aus einer ganz eigenthümlichen Verschiedenheit zwischen den Structur-Verhältnissen des zur Flötzformation gehörigen Gebirges des *Teutoburger Waldes* und des Schiefergebirges am *Rhein* eine solche ungleiche, fast in gar keinem Vergleiche stehende, Wasser-Ergiebigkeit sich erklären lasse. Das Thonschiefer- und Grauwackengebirge am *Rhein* stellt sich ihm als eine in sich geschlossene, wenig zerklüftete Steinmasse dar, und seine schmalen Spalten und Klüfte findet er nicht einmal offen, sondern meistens ausgefüllt mit einer aus Verwitterung des Thonschiefers entstandenen wasserdichten Thonmasse. Es wird ihm einleuchtend, dass dieses Gebirge dem Eindringen des Meteorwassers grosse Hindernisse in den Weg legen müsse, und hieraus begreift er die auffallende Quellen-Armuth desselben, und wie während anhaltend trockener Jahreszeit auch diese wenigen Quellen grösstentheils versiegen. Aber eben in dieser geringen Zerklüftung des Thonschiefer- und Grauwackengebirges findet er die Ursache des während nasser Jahreszeit oft so bedeutenden Anschwellens der aus ihm entströmenden Flüsse und Bäche; denn je weniger die Meteorwasser in dasselbe eindringen können, desto mehr werden sie auf der Oberfläche abfliessen *).

*) Ich führe hier beispielsweise die *Aar*, einen in der *Eifel* bei *Blankenheim* entspringenden, und bei *Sinzig* in den *Rhein* sich mündenden Fluss an, der im Sommer häufig so klein

Digitized by Google

Nur da, wo basaltische und andere vulkanische Massen das Schiefergebirge durchbrochen, und wo folglich diese gewaltsamen Eruptionen grosse Zerklüftungen bis zu grosser Tiefe verursacht haben, zeigen sich mehrere und ergiebigere Quellen, und zwar, wenn gleichzeitig durch diese tiefen Spalten Kohlensäure-Ströme ziehen, Mineralquellen *).

Ganz andere Structur-Verhältnisse beobachtet man hingegen in dem Flötzgebirge des *Teutoburger Waldes*. An seinem westlichen Abhang erhebt sich aus dem aufgeschwämmten Lande der westphälischen Niederung das jüngste Glied der Flötzformation, das Kreidegebirge; höher hinauf erscheint der zunächst untergelagerte Quadersandstein und jenseits des *Teutoburger Waldes* treten die älteren Glieder dieser Formation auf. Das Kreidegebirge fällt durchaus gegen die westphälische Niederung meistens nur um 10° ab, und so wie sich die Schichten ihr nähern, werden sie allmälig horizontal. Grosse senkrechte Zerklüftungen, welche gewöhnlich 1½ Fuss von einander abstehen, schneiden sich unter spitzen Winkeln, so dass dadurch das ganze Lager in Rhomboëder zerlegt wird. Die Richtung der *einen* parallelen Zerklüftungen entspricht genau ihrem Fallen nach der Ebene. Solche Spalten kann man meilenweit verfolgen, und auf der Oberfläche bemerkt man häufig Erdfälle, in welche die Meteorwasser eindringen, und in denen man oft unterirdische Wasser rauschen hört. Diese Zerklüftungen gehen durch die sämmtlichen Lagen der dasigen Kreideformation, sowohl durch den festen Kalkstein, als durch die dazwischen liegenden mergeligen

---

ist, dass man ihn an seiner Mündung durchwaten kann. Nicht selten schwillt er aber nach heftigen Regengüssen so bedeutend an, dass er den Spiegel des *Rheins* um mehrere Fuss erhöht und bedeutende Ueberschwemmungen verursacht.

*) Einige der dortigen Mineralquellen kommen zwischen Grauwacke und Thonschiefer hervor. Es mag diess häufig der Fall seyn, lässt sich aber nur selten nachweisen, da das Uebergangsgebirge an diesen Stellen meist mit vulkanischen Massen bedeckt ist.

Digitized by Google

Schichten. Die rhomboëdrischen Zerklüftungen setzen sich in den *Kreidemergelschichten* bis in die kleinsten, einige Zoll grosse Rhomboëder fort, wodurch die Wasser der grösseren Spalten in Communication treten. Hingegen in dem *Kreidekalkstein* ist diese Zerklüftung nicht regelmässig rhomboëdrisch; nichts desto weniger gestattet er dennoch eine Communication zwischen den Wassern der grösseren Spalten. In den Schichtungsflächen scheinen sich dagegen die Wasser sehr selten fortzubewegen, indem dieselben meistens durch Thon verschlämmt sind, oder gerade hier das Gestein von der dichtesten Beschaffenheit ist. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei *Werl*, am nördlichen Abhange der *Haar*, wie ich von meinem Collegen, Herrn Prof. *Nöggerath*, erfahren habe. Man ist dort vor Kurzem mit mehreren Bohrlöchern niedergegangen, und ist an nicht sehr weit von einander entfernten Puncten und in gleichen Teufen oft auf Soolquellen, oft auf süsse artesische Springquellen gekommen.

Dass sich die senkrechten Zerklüftungen in der Kreide auch in dem darunter liegenden Quadersandsteine fortsetzen, ist schon aus den bekannten Structur-Verhältnissen dieser Gebirgsart hinlänglich klar. In dortiger Gegend zeigen es augenscheinlich die sogenannten *Externsteine* *) bei *Horn* in *Lippe-Detmold* und auf eine sehr deutliche Weise. Ich fand in diesen frei stehenden Felsenmassen theils grössere, regelmässigere, senkrechte Zerklüftungen, die sich in ihrer ganzen Länge durchziehen, so dass man von unten bis oben durchsehen kann, theils weniger regelmässigere, etwas geneigte Spalten. Dass sich in diesen Spalten, als die *Externsteine* wahrscheinlich noch gleichsam den Kern

*) Diese *Externsteine*, *Extersteine*, oder *Eggestersteine* sind fünf frei stehende Felsen, wovon der höchste 125 Fuss hoch ist. Unter den vielen Schriften über diese merkwürdige Felsengruppe führe ich an: *Clostermeyer*, der Eggesterstein im Fürstenthum Lippe. Lemgo 1824. — *Menke*, Lage, Ursprung, Namen, Beschreibung, Alterthum u. s. w. der Extersteine. Münster 1823. — *Brandes*, die Mineralquellen u. s. w. zu Meinberg. Lemgo 1832. S. 258 u. fg.

Digitized by Google

eines geschlossenen Quadersandstein-Gebirges bildeten, Wasser bewegt haben, ist deutlich an den abgerundeten Spaltungsflächen zu sehen, und ebenso dürften die Höhlungen, in welche sich die Klüfte hier und da theils fast kugelförmig, theils oval bis zu 3 Fuss Durchmesser erweitern, und an manchen Stellen sogar mit Eisenocher dünn überzogen sind, dafür sprechen. Wahrscheinlich war das Gestein an diesen Stellen leichter zerstörbar und wurde nach und nach von den Wassern fortgeführt. Für diese Ansicht spricht auch der Umstand, dass sich in den Quadersandstein-Brüchen des *Teutoburger Waldes* und der *Haar*, namentlich zu *Sandebeck*, *Bucke*, *Schwaney*, *Herbram*, *Kleinenberg*, *Fürstenberg*, *Winnenberg*, *Sidlinghausen*, *Rüthen* u. s. w. mehr oder weniger grosse Partieen losen Sandes eingeschlossen finden, wesshalb auch solche Bänke nicht benützt werden können. Diese Sandbänke scheinen sogar hier und da in einer späteren Periode durch eisenhaltige Wasser cementirt worden zu seyn. So fand Herr *Glidt**) in dem Sandstein auf dem *Stimmberge*, zwischen *Haldern* und *Recklinghausen*, Nester von losem Sande, deren Umgebungen aus einer durch Eisen cementirten Rinde von ¼ bis 1 Zoll Dicke bestehen. Duchbohrt man diese Rinde, so kann man den darin befindlichen losen Sand herausschütten, und es bleiben ovale, urnenähnliche, hohle Körper oder Gefässe zurück. Ebenso fanden wir auf dem Wege von *Driburg* über den *Teutoburger-Wald* nach *Altenbecken* auf dem Quadersandsteine Sandstein-Trümmer, welche gangförmig mit Eisenoxyd durchdrungen waren. Diese Schnüre, welche härter sind, als die umgebende Sandstein-Masse, haben sich wahrscheinlich ebenfalls durch eingedrungene ei-

*) Herr *Glidt*, einer meiner früheren Zuhörer, bereiset schon seit einigen Jahren in Auftrag des Herrn Oberpräsidenten *von Vincke* die Gebirge *Westphalens*, Behufs der Auffindung guten Materials für den Straussenbau und für andere technische Zwecke. Er begleitete mich auch auf meinen Excursionen in dortiger Gegend, und seiner sehr detaillirten Kenntniss der dortigen Gebirgs-Verhältnisse verdanke ich manche schätzenswerthe Mittheilung.

Digitized by Google

senhaltige Wasser gebildet. Im anstehenden Gestein in den Sandstein-Brüchen bei *Sandebeck* und *Veldrom*, übrigens auch auf der ganzen Strecke des Quadersandsteins von hier aus bis nach *Dalheim* am *Blankenroder Walde*, ist diese Erscheinung noch deutlicher wahrzunehmen.

Nachdem ich diese Structur-Verhältnisse des Kreide- und Quadersandstein-Gebirges, diese bedeutenden Zerklüftungen desselben, kennen gelernt hatte, befremdete mich bei weitem weniger der ungeheure Wasser-Reichthum auf der oben genannten Strecke. Diese Zerklüftungen, die dadurch gebildeten Höhlen, wovon zwei sehr geräumige zwischen *Veldrom* und *Schlangen* bekannt sind, bieten natürlich grosse unterirdische Wasser-Ansammlungen dar, und aus diesen Vorrathskammern entnehmen die dortigen Quellen ihr Wasser *). Während daher in dem Schiefergebirge am *Rhein* die Meteorwasser grösstentheils auf der Oberfläche ablaufen, und Flüsse und Bäche bei nasser Jahreszeit bedeutend anschwellen, siekern sie in dem *Westphälischen* Flötzgebirge in unzählige Spalten und Klüfte und versorgen auf eine regelmässigere Weise die dortigen Quellen. Eben desshalb verursachen sie aber auch bei noch so heftigen Regengüssen kein so bedeutendes Anschwellen der Bäche und Flüsse, wie in dem Schiefergebirge. Während sich endlich enge Spalten in dem Schiefergebirge durch trübe, Thontheile enthaltende Wasser, nach und nach versetzen, kann in dem Kalkgebirge gerade das Umgekehrte eintreten, durch allmäliges Auflösen des Kalkes durch kohlensäurehaltige Wasser.

Im Quadersandsteine scheinen alle die zahlreichen und so äusserst ergiebigen, süssen Quellen des westlichen Abhanges des *Teutoburger Waldes* und des nördlichen der *Haar* zu entspringen. Das Kreidegebirge, welches den Quadersandstein bedeckt und die letzte Hügelreihe am westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* und am nörd-

*) Dass alle jüngeren Kalkgebirge bedeutend zerklüftet sind, ist bekannt. Eben deshalb zeigen sich in ihnen allen ähnliche Quellenverhältnisse, wie am *Teutoburger Walde*. Ich erinnere hier blos an die *Schwäbische Alp*.

Digitized by Google

lichen der *Haar* bildet, lässt zwischen sich und dem Quadersandstein eine Thalmulde, in welcher ein grosser Theil der Wasser des letztern zu Tage kommt. So fand ich oberhalb *Altenbecken*, zwischen *Driburg* und *Paderborn*, eine aus Quadersandstein entspringende, 6°,4 R warme, süsse Quelle, welche so viel Wasser liefert, dass sie kurz nach ihrem Ursprunge schon das Aufschlagewasser für einen Eisenhohofen liefert. Eine andere süsse Quelle im Orte selbst, von sparsamem Abfluss, war nur 5°,9 warm. Zu diesem Wasser treten in einem engen Raume bald mehrere süsse Quellen und bilden in *Altenbecken*, das kaum ¼ Stunde von jener ersten Quelle entfernt liegt, die *Becke*, einem ansehnlichen Bach, der mehrere Mühlen und Eisenhüttenwerke treibt. Unterhalb des Eisenhammers unter *Altenbecken*, der Oberförsterei gegenüber, trifft man dicht am Bachbette in dem Kreidegebirge Spalten und Klüfte an, in welche man mit geringer Mühe den grössten Theil des Baches leiten kann, und in welche er, wenn er sehr angeschwollen ist, grösstentheils von selbst abfliesst. Ich habe diese Ableitung in meiner Gegenwart bewirken, und klein geschnittenes Stroh einstreuen lassen, um wo möglich den Ausgang dieses unterirdischen Wasserlaufes am Fusse des Kreidegebirges wahrzunehmen. Ich hörte nämlich von mehreren der dortigen Einwohner, dass sich dieser unterirdische Wasserlauf bei *Lippspringe*, welches 2 Stunden Weges davon abliegt, in den Quellen des *Jordan's* münde. Nach deren Aussage soll schon früher klein geschnittenes Stroh an der bezeichneten Stelle eingestreuet worden seyn, welches an den Quellen des *Jordan's* zum Vorschein kam, ja sogar eine Ente soll einmal diesem unterirdischen Wasserlaufe gefolgt seyn. Ich konnte jedoch weder in den Quellen des *Jordan's*, noch in denen der *Lippe* etwas von dem eingestreuten Strohe bemerken, obgleich ich meine Reise dahin ohne Aufenthalt fortsetzte, und an diesen beiden Stellen mehrere Stunden lang beobachtet wurde.

Digitized by Google

Die Temperatur der *Becke*, da, wo ich sie theilweis in die Spalte des Kreidegebirges leitete, war 7° R bei 3° Luftwärme, die Quellen des *Jordan's* und der *Lippe* hatten 7°,4 und 7°,2; sofern nun die letzteren zum Theil aus der *Becke* entstehen sollten, wäre aus dieser nur geringen Temperatur-Zunahme auf einen nicht sehr tiefen unterirdischen Lauf in den Kreidegebirge zu schliessen.

Solche Spalten, wie die oben bezeichneten, finden sich in dem Bachbette der *Becke*, zwischen *Altenbecken* und dem unterhalb gelegenen, 1 Stunde entfernten *Neuenbecken*, mehrere; denn bis zur Mühle, oberhalb des eben genannten Dorfes, vermindert sich die Wassermasse schon um $\frac{2}{3}$, und es würde davon noch mehr versiegen, wenn der Müller nicht von Zeit zu Zeit die Spalten in dem Bachbette mit Steinen bedeckte. Einige hundert Schritte unterhalb *Neuenbecken* versiegt der Bach gänzlich; denn ich fand das Bachbette ganz trocken, obgleich es eben mehrere Stunden lang stark geregnet hatte. Nur zur Zeit des aufgehenden Schnee's und heftiger Regengüsse fliesst noch etwas Wasser oberirdisch ab.

Lippspringe ist der erste Ort gegen Nordwest, am westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes*, wo bedeutende Wassermassen aus den Kreidegebirge zum Vorschein kommen. Von *Sehlangen*, einem *Lippe'schen* Dorfe, kommt ein Bach herab, der wohl unter ähnlichen Verhältnissen, wie alle nachgenannten Quellen, entspringen mag. Ganz nahe bei *Lippspringe* nimmt dieser Bach den *Jordan* auf, welcher aus drei, sehr nah an einander gelegenen, Klüften des anstehenden Kreidegebirges, welche wahrscheinlich tiefer hinein in *eine* Spalte sich vereinigen, entspringt und dadurch einen sehr bedeutenden Wasserzufluss erlangt. Die Temperatur dieser Quellen fand ich, wie schon angeführt worden, 7°,4 R, und sechs Tage später 7°,5. In *Lippspringe* selbst, unmittelbar bei der Ruine einer ehemaligen Tempelherrnburg, entspringt die *Lippe* aus einer trichterförmigen Vertiefung, welcher die Volkssage eine unergründliche Tiefe beigemessen, die aber nach meiner Messung nur höchstens 9 Fuss beträgt. An dieser Stelle

Digitized by Google

bildet die *Lippe* einen etwa 100 Fuss langen und 70 Fuss breiten Deich, aus dem so viel Wasser abfliesst, dass damit eine unmittelbar anstossende Mühle mit drei Mahlgängen betrieben werden kann, und ausserdem durch die Freischütze fast eben so viel Wasser abläuft. Die Temperatur der *Lippe*-Quellen war etwa 30 Fuss von jenem trichterförmigen Kessel 7°,2 R und ebenso war sie 6 Tage später. Ausserdem entspringen noch in dem Orte verschiedene geringere Quellen, die eine höhere Temperatur von 9°,2, 9°,5 und 10°,1 R haben.

Aus dem Kessel der *Lippe*-Quellen erhebt sich von Zeit zu Zeit ein Strom von Gasblasen schräg in die Höhe. Ebenso entwickeln sich überall aus den süssen Quellen in *Lippspringe* Gasblasen, wie aus Kohlensäuerlingen. Herr *Glidt* versicherte, dass diese Gasentwicklung eine allen süssen, aus dem Kreide-Gebirg abstammenden, Quellen gemeinsame Erscheinung sey. Da wo die Quellen beim Hervorkommen schräg abstürzen, ist sie natürlich nicht wahrzunehmen.

Drei solcher Gasexhalationen in einem mit Kalkwasser gefüllten Recipienten unmittelbar in der Quelle selbst aufgefangen, trübten es nicht im mindesten. Ebenso wenig wurden sie von Aetzlauge verschluckt. 100 Maass Gas aus einer süssen Quelle in *Lippspringe* wurden 20 Minuten lang mit einer Schwefelkalium-Lösung geschüttelt. Es wurden nur 5,75 M. verschluckt. In dem Rückstande verlöschte sogleich ein brennender und ebenso ein nur eben noch glimmender Span. Dieses Gas besteht also aus

Sauerstoffgas	5,75 M.
Stickgas	94,25 –
	100,00 –

Nur 40 Fuss von den *Lippe*-Quellen entfernt entspringt die oben genannte, erst seit dem vorigen Jahre bekannte Therme, deren Temperatur ich vom 16 bis 23 April constant + 16°,6 R fand. Auch aus dieser Mineralquelle entwickelt sich ziemlich reichlich Gas, welches ich aus

Digitized by Google

Sauerstoffgas	2,66 M.
Stickgas	82,44 –
Kohlensäuregas	14,90 –
	100,00 –

zusammengesetzt fand.

Diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung gegen die Gasexhalationen aus den süssen Quellen deutet darauf hin, dass die Mineralquelle in anderen Regionen, wie die so nahen süssen entspringen müsse, wenn nicht schon die um 9°,4 höhere Temperatur eine Entstehung in grösserer Tiefe vermuthen liesse.

Zwischen *Lippspringe* und *Paderborn* auf dem *Döhren* entspringt aus einem Kreidehügel, der sich inselartig aus dem Sand erhebt, die *Raute*, ein ebenfalls nicht unbedeutender Bach, mit dem sich mehrere aus dem Sande der sogenannten *Paderborner* Heide entspringende Quellen vereinigen, und der unterhalb *Paderborn* in die *Pader* fliesst.

Am merkwürdigsten zeigt sich das Hervorquellen sehr bedeutender Wassermassen zu *Paderborn*. Die Zahl der in dem untern Theile der Stadt entspringenden Quellen soll 130 betragen, wovon stets mehrere in gedrängtem Raum, oft nur 1 bis 2 Schritte von einander entfernt, zu Tage kommen und sogleich ansehnliche Bäche bilden, die in ihrer Vereinigung die *Pader* ausmachen. Um sich einen Begriff von diesen Wassermassen zu machen, erwäge man, dass die verschiedenen Arme der *Pader* nicht weniger als 14 unterschlächtige Wasserräder der Stadtmühlen neben einander in Bewegung setzen, und dass man davon spricht, die *Pader* von *Paderborn*, bis nach *Neuhauss*, wo sie sich mit der *Lippe* vereinigt, schiffbar zu machen. Gewiss ein seltenes Beispiel eines unmittelbar von seinem Ursprung an schiffbaren Flusses! —

Die sämmtlichen Quellen kommen in einer Strecke von Ost nach West hervor, und die am weitesten gegen Ost entspringenden haben die niedrigste Temperatur, welche aber ziemlich regelmässig gegen W. zunimmt, und in den am weitesten gegen W. gelegenen ihr Maximum erreicht. Ich habe die Temperatur von 60 dieser Quellen am

Digitized by Google

24. April 1833 bestimmt, wobei ich diejenigen, welche zwischen anderen von gleicher Temperatur entspringen, häufig übersprungen habe. Von Ost anfangend ergaben sich folgende Temperaturen:

2 Quellen auf den *Dielen*, hinter der Wohnung des Oberlandesgerichtsraths *von Rappard*, unter der Mauer des Garten von *Göken* hervorkommend .	7°,05 R.
und	7°
3 Quellen im Damme der *Dielen*, nach Süd ausfliessend, eine jede	7°
1 Quelle auf dem Hofe des Hrn. *von Rappard* .	7°,3
1 Quelle an der östlichen Seite des Vorgebäudes des Präsidenten *von Schlechtendal* . . .	7°,8
1 Quelle an der südlichen Seite der Wohnung des Herrn *von Schlechtendal*, dem *Rotterbrunnen* gegenüber	8°
Quellenreihe unter dem Dome von der Wohnung des Hrn. *von Rappard* nach der *Eselsgasse* hin; Ausflüsse gegen Nord:	
Aeusserste Quelle bei *von Rappard's* Wohnung .	7°,45
3 Quellen in einer Strecke von ungefähr 50 Fuss .	7°,65
.	7°,8
.	8°
Rotterbrunnen, welcher für die beste Trinkquelle gehalten wird	7°,8
Mehrere Quellen darauf folgend, von denen 5 die Temperatur hatten	8°,25
.	8°,2
.	8°,4
.	8°,45
.	8°,4
2 Quellen auf dem Damm von der *Eselsgasse* nach den Mühlen	7°,4
und	7°,6
Zahlreiche Quellenreihe am *Rintel*'schen Hause, davon die erste gegen Ost, die niemals trübe wird .	8°,4
Hierauf folgen mehr als 20, wovon je 2 kaum einige Schritte von einander entfernt hervorkommen.	
10 dieser Quellen, die sämmtlich bei Regenwetter mehr oder weniger trübe werden, hatten die constante Temperatur	8°,3

Es ist also wohl anzunehmen, dass sie alle diese Wärme besitzen und gleichen Ursprung haben.

Digitized by Google

Quellenreihe hinter *Daltrop's* Gasthof am Berge	8°,4 R.
	8°,4
	8°,25
	8°,4
	8°,25
	8°,25
	8°,3
	9°,2
	8°,8
	10°
	10°,2
	9°,2
5 Quellen, unter *Schmalen's* Hause hervorkommend	10°,1
	10°,2
	10°,4
	10°,5
	10°,5
1 Quelle in *Karpen's* Garten	12°,85
1 Quelle auf dem Hofe von *Schmalen*	10°
5 Quellen aus der nördlichen Mauer von *Schmalen's* Hause	11°
	10°,95
	10°,7
	10°,6
	10°,2
Sogenannte warme *Pader*-Quellen in einer ungefähr 25 Fuss langen Reihe	10°,8
	11°,2
	12°
	12°,85
	12°,96

Aus diesen letzteren entwickelt sich ebenfalls Gas in sehr reichen Strömen; ich fand es zusammengesetzt aus:

Sauerstoffgas	13,04 M.
Stickgas	86,96 –
Snmma:	100,00 –

Von Kohlensäuregas ist eine kaum merkliche Menge vorhanden; denn Kalkwasser wurde kaum getrübt.

Mit der Wärme scheint in gleichem Verhältniss der Gehalt an Chlorverbindungen (Kochsalz?) zuzunehmen*),

*) Hr. Dr. *Witting* hatte die Güte, gleichzeitig qualitative Prüfungen mit den meisten der oben angeführten Quellen durch

Digitized by Google

und ebenso zeigen sich Gasentwicklungen in den kalten Quellen beinahe nicht oder gar nicht; sie nehmen aber fast in gleichem Verhältnisse mit der Temperatur zu, und aus den wärmsten steigen, wie eben bemerkt worden, fast ununterbrochen Gasblasen auf. Am bedeutendsten fand ich dieses Aufsteigen in der 12°,85 warmen Quelle in *Karpen's* Garten. Als mit einem Stabe der Grund der mehrere Fuss tiefen Quelle aufgerührt wurde, stieg eine solche Menge von Gasblasen auf, wie man sie nur bei den an Kohlensäure reichsten Säuerlingen beobachten kann. Das Wasser aller *Paderquellen* hat bei trockner Witterung eine ungemeine Klarheit, so dass man selbst in einer Tiefe von 6—10 Fuss die kleinsten Körper auf dem Grund unterscheiden kann. Dabei zeigt es in solchen Tiefen dieselbe schöne meergrüne Farbe, wie ich sie in dem Alpenseen und am Eise der entblösten Glätscherwände beobachtet habe*). Von Herrn Dr. *Pieper* zu *Paderborn* hörte ich, dass sehr viele *Paderquellen* auch nach anhaltendem Regen ihre Klarheit nicht verlieren, während andere, selbst schon nach kurzer Regenzeit, auffallend trübe werden. Da vorzugsweise die wärmsten am wenigsten, die kältesten am meisten trübe werden: so scheint diess im Zusammenhange mit dem längern Laufe jener, theils in- und aus grösserer Tiefe, theils aus grösseren Höhlungen

---

salpetersaures Silberoxyd anzustellen. Die kältesten (von 7°) wurden dadurch kaum getrübt; bei den wärmeren (9°—10°) war die Trübung viel bedeutender, und die sogenannten warmen *Paderquellen* gaben schon bedeutende käseartige Niederschläge.

*) Es scheint überhaupt grosse Klarheit des Wassers, die stets in bedeutenderen Tiefen, von 6—20 Fuss, mit schön meergrüner Farbe verknüpft ist, den aus Kalkgebirgen entspringenden Quellen eigen zu seyn. Nicht nur zeichnen sich alle an der westlichen Seite des *Teutoburger Waldes* entspringende Quellen in dieser Hinsicht aus; sondern ich hatte auch anderwärts Gelegenheit, diese Bemerkung zu machen. So besitzt das Wasser einer, aus einer isolirten Kalkstein-Partie bei *Burgbrohl* hervorkommenden, süssen Quelle, in einem Bassin von 6 Fuss Tiefe gesammelt, dieselbe Klarheit und meergrüne Farbe, wie man sie nur in den Alpenseen sehen kann

Digitized by Google

im Kreidegebirge, zu stehen. Diese, dem Kalkgebirg überhaupt eigenen, vielen Höhlungen, in welchen die atmosphärischen Wasser um so mehr Zeit zur Klärung haben, je grösser die Höhlungen sind, möchten überhaupt die vorzüglichste Ursache der Klarheit und Reinheit der aus dem Kalkgebirg entspringenden Wasser seyn. Es fällt von selbst in die Augen, dass der grössere Gehalt der warmen *Pader*quellen an Chlorverbindungen mit ihrem Hervorkommen aus grösserer Tiefe sehr gut harmonire: sey es, dass überhaupt Wasser, auf längerem Wege fliessend, mehr Substanzen auflösen kann, oder dass das aus grösserer Tiefe kommende Wasser der warmen *Pader*quellen Gebirgsschichten berührt, die dem Steinsalz, oder wenigstens Kochsalz-haltigen Gesteinen, näher liegen. Dafür spricht auch die gegen Westen von *Paderborn*, nur eine Meile davon entfernt, (also in derselben Richtung, in welcher sich in den *Pader*quellen eine Zunahme des Chlorgehaltes zeigt) liegende Saline *Salzkotten*, deren Soolbrunnen 14°,1 R Wärme hat.

Die so sehr verschiedene Temperatur der so nahe neben einander entspringenden *Pader*quellen ist eine merkwürdige Erscheinung. Sie beweist, dass in dem dasigen Kreidegebirg eine grosse Zahl einzelner Kanäle (mehr oder weniger senkrechter Spalten) neben einander vorhanden seyn müssen, welche wenigstens nah am Ausflusse der Quellen nicht mit einander communiciren können, und dass, wie schon oben angeführt worden, die Wasser sehr selten, oder doch nur auf eine höchst beschränkte Weise, in den Schichtungsflächen sich fortbewegen können. Diess dürfte bei Erbohrung artesischer Brunnen in der Provinz *Westphalen*, und in anderen Ländern unter ähnlichen geognostischen Verhältnissen, ein wohl zu beachtender Umstand seyn; denn von zwei ganz nahe neben einander nieder getriebenen Bohrlöchern kann das eine einen artesischen Brunnen geben, das andere nicht, je nachdem das eine eine senkrechte Spalte trifft, das andere nicht; oder beide können Wasser von sehr ungleicher chemischer Beschaffenheit und ungleicher Temperatur liefern, je nachdem das eine Bohr-

Digitized by Google

loch eine mehr, das andere eine weniger tief herabgehende Spalte trifft.

Um die Entstehung der Gasentwickelungen aus den süssen Quellen mit einiger Sicherheit ermitteln zu können, verschaffte ich mir Wasser aus zweien Paderquellen, aus denen sich viel Gas entwickelt. Das erstere (No. 1) war aus der 12°,85 warmen *Pader*quelle, deren Gasexhalation ich oben mitgetheilt habe. Nach Beobachtung aller Vorsicht, um von dem Gasgehalte des Wassers auf dem Transporte nichts zu verlieren, ergab sich durch Untersuchung im Laboratorium, dass 100 Maasstheile dieses Wassers liefern ein Gasgemeng aus

Kohlensäuregas	3,792	Maassth.
Sauerstoffgas	0,344	—
Stickgas	1,360	—
Summa:	5,496	—

Die Kohlensäure ist aber etwas zu geringe bestimmt, da ein Theil derselben von dem gleichzeitig durch Hitze in den Quecksilber-Apparat übergetriebenen Wasser wieder absorbirt werden musste.

Das zweite Quellwasser (No. 2) war das oben angeführte 12°,85 warme aus *Karpen's* Garten. Um die theilweise Absorption des entwickelten Kohlensäuregases in dem Quecksilber-Apparate zu beseitigen, bestimmte ich es diessmal durch Kalkwasser, und so fand ich, dass 100 Maasstheile dieses Wassers ein Gasgemeng liefern aus:

Kohlensäuregas	10,704	Maassth.
Sauerstoffgas	0,497	—
Stickgas	1,844	—
Summa:	13,045	—

oder 100 Gewichtstheile dieses Wassers enthalten 0,021192 Gewichtstheile Kohlensäure.

Die Versuche mit der 12°,85 warmen Paderquelle haben demnach ergeben, dass das aus ihr sich entwickelnde Gas aus Sauerstoffgas- und Stickgas bestehe, letzteres aber mehr betrage, als das Stickgas in der atmosphärischen Luft; ferner dass das durch Hitze ausge-

Digitized by Google

triebene Gas aus Kohlensäuregas und atmosphärischer Luft bestehe.

Da die oben mitgetheilten Untersuchungen der Gasexhalationen aus den Quellen zu *Lippspringe* eine ähnliche Zusammensetzung ergeben haben: so dürfen wir wohl mit der grössten Wahrscheinlichkeit annehmen, dass auch die Gasexhalationen aus der Quelle in *Karpen's* Garten, so wie überhaupt alle Exhalationen aus den süssen Quellen der dortigen Gegend, aus einer Luft bestehen, die ärmer an Sauerstoffgas ist, wie die atmosphärische Luft.

Ueber den Ursprung dieser Gasexhalationen, so wie des Gasgehaltes dieser Quellwasser dürfte sich folgende Hypothese mit grosser Wahrscheinlichkeit aufstellen lassen.

Die Spalten und Klüfte des Kreide- und Quadersandstein-Gebirges communiciren mit der Atmosphäre und sind daher mit Luft angefüllt. Das Wasser dieser Klüfte absorbirt von dieser atmosphärischen Luft, und zwar um so mehr davon, je höher die darüber stehenden Wassersäulen sind, d. h. je stärker der Wasserdruck ist. Ein Theil des absorbirten Sauerstoffgases oxydirt kohlenstoffhaltige Substanzen, wahrscheinlich organische Ueberreste in dem Kalk u. s. w., und so bildet sich Kohlensäure, welche mit dem Wasser verbunden bleibt und die Auflösung kohlensaurer Erden bewirkt. Kommt nun dieses Quellwasser zu Tage, so reisst sich der Rest der unter höherem Wasserdruck aufgenommenen atmosphärischen Luft mit Ausnahme des in Kohlensäure umgewandelten Sauerstoffes los, und es entwickelt sich eine an Sauerstoffgas ärmere atmosphärische Luft. Derjenige Antheil der absorbirten atmosphärischen Luft, welcher das Wasser auch unter dem gewöhnlichen Luftdrucke zurückhalten kann, bleibt zurück. Merkwürdig ist, dass, ungeachtet der verschiedenen Verschluckbarkeit des Sauerstoff- und des Stickgases, dennoch beide ganz nah in dem atmosphärischen Verhältnisse vorhanden sind; denn in dem

Digitized by Google

Wasser No. 1 betrug das Sauerstoffgas 20,16 und in dem Wasser No. 2 betrug es 21,39 Proc.

Dieser Ansicht entsprechend müssen die *Pader*quellen, je tiefer sie hervorkommen, um so mehr Luft aufgenommen haben, und diess wieder stimmt sehr gut mit der stärkern Gasentwickelung aus den warmen, wie aus den kalten *Pader*quellen, von denen eben, ihrer geringern Wärme wegen, ein minder tiefer Ursprung als von jenen zu vermuthen ist.

Die Absorption von atmosphärischer Luft durch Wasser kann auf doppelte Weise gedacht werden. Einmal wird sie in den mehr oder weniger senkrechten Spalten während des Durchfallens des Wassers durch die Luft, nach Art der sogenannten Wassertrommel, erfolgen, wo Wasserdruck und vielfache Berührung des Wassers mit der Luft gleich fördernd wirken. Zweitens lässt sich denken, dass Luft in Klüften, welche durch Spalten mit der Atmosphäre communicirt, sobald die herabfliessenden Meteorwasser die letzteren nicht ganz erfüllen, davon abgesperrt werde, wenn zur Regenzeit die Spalten geschlossene hydraulische Röhren bilden. In letzterm Fall erleidet die eingeschlossene Luft den ganzen Druck der sperrenden Wassersäule, und wird daher in hohem Grad absorbirt werden.

Wenn mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, dass die vermuthete Entstehung der Kohlensäure in den süssen Quellen am westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* und an anderen, unter ähnlichen geognostischen Verhältnissen entspringenden, Quellen den wahren Hergang der Sache bezeichne: so bin ich jedoch weit entfernt anzunehmen, dass alle Kohlensäure, die wir in Quellen und namentlich in Säuerlingen finden, auf gleiche Weise entstehe. In einem spätern Aufsatze werde ich mich bemühen zu zeigen, dass schon jenseits des *Teutoburger Waldes*, am östlichen Abhange, die dortigen Mineralquellen ihren Kohlensäure-Gehalt ganz anderen Processen verdanken müssen. Mit gleicher Wahrscheinlichkeit können wir indess annehmen, dass die nie feh-

Digitized by Google

lende Kohlensäure in allen Brunnenwassern, selbst in denen im aufgeschwämmten Lande, eine Folge der Oxydation der Pflanzenerde (Humus) auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes sey*); denn da das Wasser der meisten gegrabenen Brunnen, wenigstens zum Theile, Seihewasser aus den obersten Schichten der Erde ist: so wird es stets mehr oder weniger von der aus dem Humus entstandenen Kohlensäure aufnehmen.

Die so sehr verschiedene Temperatur so nahe neben einander entspringender süsser Quellen zu *Lippspringe* und zu *Paderborn* zeigt, dass die Bestimmung der mittlern Temperatur der Luft durch Quellen sehr unzuverlässige Resultate geben kann. Wenn sich in einem so engen Bezirk ein Wärme-Unterschied der süssen Quellen von 6° R ergiebt, welche Temperatur soll man dann für die mittlere der Luft annehmen? —

Zum Ueberflusse habe ich die Reste der mir von den eben mitgetheilten Untersuchungen noch übrigen Wasser verwendet, um wenigstens die vorzüglichsten ihrer fixen Bestandtheile quantitativ zu bestimmen.

10000 Gewichtstheile Wasser aus der 12°,85 warmen *Paderquelle* enthielt

Chlor	3,726
Schwefelsäure	0,2779
Kalk mit etwas Magnesia.	

Ist das Chlor an Natrium gebunden, so beträgt das Kochsalz 6,165 Gew. Th.

10000 Gew. Theile Wasser aus *Karpen's* Garten enthielten an fixen Bestandtheilen überhanpt 7,9873 Gew. Theile, worin

*) Die von Hrn. *Alex. von Humboldt* behauptete, von Anderen widersprochene Absorption des Sauerstoffgases durch Erden dürfen wir nach den von *Schübler* hierüber angestellten Versuchen, (diese Zeitschr. Bd. XIX. S. 455. u. XXI. S. 203) wonach die obersten Schriften unserer Erde stets Sauerstoffgas absorbiren, sobald die Erdfläche feucht ist, und aus dem Humus Kohlensäure erzeugt wird, als entschieden betrachten.

Digitized by Google

Chlor	2,8169
Schwefelsäure	0,2400
Kalk mit etwas Magnesia.	

Ist das Chlor blos an Natrium gebunden, so beträgt das Kochsalz 4,6606 Gew. Th.

Ungeachtet der Kochsalz-Gehalt nicht ganz unbedeutend ist, so beträgt doch die Menge der fixen Bestandtheile überhaupt nicht viel mehr, als man sie in gewöhnlichen süssen Quellen, ja selbst in Senkbrunnen findet. Man kann daher die warmen Paderquellen keinesweges für Mineral- oder eigentliche Soolquellen und mithin für ungeeignet zur Bestimmung der mittlern Luftwärme halten. Der 1 Meile von *Paderborn* zu *Salzkotten* befindliche Soolbrunnen übertrifft die Temperatur der wärmsten unter den Paderquellen nur um 1°,15 R, und doch hält er 85 Mal so viel Kochsalz.

Dem Verhalten der Paderquellen, hinsichtlich ihrer so sehr verschiedenen Temperatur, gerade entgegengesetzt zeigen sich die Quellen-Temperaturen auf den *Canarischen* Inseln. Herr *von Buch* fand auf *Teneriffa* die Quellen am Meeresufer im Mittel 14°,4 R, und zwei in einer Höhe von 1640 Fuss 14°,2 und 14°,3 R.; ja er ist der Meinung, dass die Temperatur der dortigen Quellen sich bis über 4000 Fuss nicht sehr verändere, und dass ebenso die Temperatur der Quellen am nördlichen Abhange von *Gran Canaria* bis 2000 Fuss Höhe 13°,5 R. sey*).

Nimmt man beides zusammen, die so verschiedene Temperatur so nahe neben einander, am westlichen Abhange des *Teutoburger Waldes* entspringender, süsser Quellen, und die fast gleiche Temperatur der auf so beträchtlich verschiedenen Höhen auf den *Canarischen* Inseln zu Tage kommenden Quellen, und berücksichtigt man die schon längst von Herrn *von Humboldt***) gegen die Bestimmung der mittlern Temperatur durch Quellen gemachten Einwendungen: so wird sich das eben Gesagte von selbst rechtfertigen.

*) *Poggendorff's* Annal. Bd. XII. S. 411 u. fg.
**) *Gilbert's* Annal. Bd. XXIV. S. 45 u. Bd. XXXI. S. 370.

Digitized by Google

Seitdem die in den letzten Jahren an verschiedenen Orten Deutschlands u. s. w. erbohrten artesischen Brunnen durchaus eine die mittlere Luftwärme des Orts übersteigende Temperatur gezeigt haben, und damit meines Erachtens die Temperatur-Zunahme nach dem Innern der Erde auf eine genügendere Weise, als durch alle Beobachtungen in Bergwerken, dargethan worden ist: so hängt natürlich die Temperatur einer Quelle, sey sie eine süsse oder eine Mineralquelle, erstens von der mittlern Luftwärme des Orts und zweitens von der Tiefe, bis zu welcher das Meteorwasser gelangt, ab. Nur in dem Fall also, in welchem diese Wasser nicht bis zu der Teufe gelangen, wo die Temperatur-Zunahme schon merklich wird, kann aus der Temperatur der Quellen die mittlere Luftwärme, mit Berücksichtigung der Bemerkungen der Herren *von Humboldt*, *von Buch* und *Wahlenberg* *), bestimmt werden. Da man aber diess von keiner Quelle wissen kann, und nach den bisherigen Beobachtungen die Temperatur in einer Tiefe von 80 Fuss schon um 1° R zunimmt**): so bleibt es bei jeder Quelle unbestimmt, ob sie die mittlere Luftwärme oder die höhere Temperatur aus grösseren Tiefen angiebt; obgleich wohl in den meisten Fällen, in nicht sehr zerklüfteten Gebirgen jener Fall der gewöhnlichere seyn mag.

Da von denjenigen Quellen, die in ihrer Temperatur sehr veränderlich sind, am wenigsten ein tiefer Ursprung zu vermuthen ist, und gleichwohl, wie mehrere Beobachtungen *Wahlenberg's* ***) zeigen, ihr jährliches Mittel wenig von dem Mittel der Luft-Temperatur abweicht: so möchten gerade diese Quellen vorzugsweise zur Bestimmung der mittlern Luftwärme sich eignen. Wenigstens dürfte man da, wo in geringer Entfernung von einander Quellen von constant höherer und von veränderlicher nie-

*) An den angeführten Orten und in *Gilbert's* Ann. Bd. XLI. S. 113 u. fg.; *Poggendorff's* Ann. Bd. XII. S. 403. u. S. 410.

**) S. unter anderen *Magnus* in *Poggendorff's* Ann. Bd. XXII. S. 149.

***) *Gilbert's* Ann. Bd. XLI. S. 130 u. fg.

Digitized by Google

drigerer Temperatur vorkommen, von jenen ohne Bedenken einen tiefern Ursprung vermuthen.

Seit 6 Jahren habe ich zu den verschiedensten Jahreszeiten die Temperatur einer Mineralquelle im *Brohlthale* beobachtet, und 11°,0 R. als niedrigste und 11°,9 R. als höchste Temperatur gefunden. Die Quelle an sich ist wahrscheinlich constant warm, da sie aber in der weiten Fassung 5 Fuss hoch emporsteigen muss: so influirt die äussere Temperatur etwas auf das Wasser während des Hervorquellens bis zum Abflusse. Die Temperatur einer andern Mineralquelle, etwa 10 Minuten Weges von jener entfernt, beobachtete ich seit December v. J. bis jetzt (Juni 1833) 6 Mal, fast in jedem Monat, und habe 11°,6 als niedrigste und 11°,8 als höchste Temperatur gefunden. Diese zeigt sich also noch constanter. Die Temperatur einer dritten, nur ungefähr 50 Schritte von jener entfernten Mineralquelle variirte in demselben Zeitraume zwischen 9°,4 und 9°,7. Von diesen 3 Mineralquellen kann man also annehmen, dass sie eine unveränderliche Temperatur haben. Dagegen zeigt eine, von jeder der letzteren beiden Mineralquellen etwa 50 Schritte entfernte, sehr ergiebige süsse Quelle eine niedrigere und veränderliche Temperatur. Ich fand sie

1832	den 30 Dec.	7°,7 R.
1833	den 5 April	6°,4
–	– 4 Mai	6°,7
–	– 19 –	6°,85
–	– 9 Juni	7°,2

Das Mittel aus den jährlichen Temperaturen dieser süssen Quelle wird ohne Zweifel dem Mittel der Luft-Temperatur sehr nahe kommen. Jene 3 Mineralquellen von constant höherer Temperatur hingegen kommen ohne Zweifel aus grösseren Tiefen und sind als Thermen zu betrachten.

Nach diesem Allem darf man wohl keinen Anstand nehmen, die verschiedene Temperatur der Paderquellen von den verschiedenen Teufen ihres Ursprungs abzuleiten. Das Kreidegebirge fällt von Ost gegen West ab, und die

Digitized by Google

Temperatur der Quellen nimmt, wie ich schon oben bemerkt habe, in derselben Richtung zu. Denkt man sich nun eine wasserhaltende Schicht, etwa eine thonige Mergelschicht, in dem Kreidegebirge, welche in Ost bis nah an die Erdoberfläche tritt, und von da in schiefer Ebene gegen West abfällt; denkt man sich ferner so viele mehr oder weniger senkrechte Spalten, als es Paderquellen giebt, die alle, bis auf diese wasserhaltende Schicht, hinabgehen, und mithin um so tiefer sind, je weiter sie gegen Westen liegen: so dürfte dieses Bild nicht sehr weit von der Wahrheit sich entfernen. Es ist also denkbar, dass das Wasser dieser Paderquellen durch mehr oder weniger senkrechte Spalten heraufritt, die vielleicht blos unten auf der geneigten wasserhaltenden Schicht communiciren, und hier das vom Gebirge herabkommende Wasser aufnehmen. Daraus liesse sich sowohl die Temperatur- als die Chlorgehalt-Zunahme in dieser Richtung erklären. Wir dürfen gewiss ohne Bedenken von den artesischen Brunnen oder künstlichen Springquellen auf natürliche Quellen und umgekehrt schliessen; denn diese sind nichts anderes als natürliche Springquellen, in denen die Natur die Bohrlöcher durch Spalten-Oeffnungen hervorgebracht hat.

Das Versinken grösserer Wassermassen in das zerklüftete Kreidegebirge, wie ich es bei *Altenbecken* und *Neuenbecken* wahrgenommen habe, wiederholt sich in dem Thale, welches von *Schwaney*, am *Teutoburger Walde*, über *Dahle* nach *Kirchborchen* sich herabzieht, und in dem Thale der *Altona* sich mündet. *Schwaney* liegt noch auf Quadersandstein an der Grenze des Kreidegebirges. Die bedeutende Wassermasse, welche aus dem Quadersandstein hervorkommt, ist unterhalb *Dahle* schon ganz verschwunden. Ihr oberirdischer Lauf erstreckt sich nur auf eine Strecke von 1¼ Stunde Weges.

Dasselbe Verhalten zeigen: die *Aa*, welche ohnweit *Achseln* bei der *Haard*mühle entspringt; die *Sauer*, welche bei *Kleinenberg* und bei dem *Bilmerhof* hervorkommt; die *Altona*, welche im *Blankenroder Walde* ihren Ursprung

Digitized by Google

hat, ferner die *Afte*, die am waldigen Rücken zwischen *Fürstenberg* und *Bleiwäsche* entspringt, und endlich die *Alme*, welche bei den Dorfe *Alme* hervorkommt. Die *Aa* und die *Sauer* haben ebenfalls ihren Ursprung im Quadersandsteine, die *Afte* entspringt im Quadersandstein und im flötzleeren Sandstein *), und die *Alme* im Bergkalke des Uebergangsgebirges. Zieht man eine Linie von *Neuenbecken* über *Dahle* nach *Grundsteinheim*, so bildet sie in fast gerader Richtung die Grenze des oberirdischen Laufes der *Becke*, des Baches von *Schwaney*, der *Aa* und der *Sauer*. Die *Afte* versinkt nur theilweis, indem sie immer noch Wasser der *Alme* zuführt. Ebenso verliert die *Alme*, nach der Aufnahme des Restes von der *Afte*, auf ihrem ganzen Laufe von *Büren* bis beinahe zu ihrer Mündung in die *Lippe*, einen grossen Theil ihres Wassers, und in trockenen Jahren versiegt sie auch ganz. Unter den Spalten, in die sie sich verliert, ist besonders eine bei den Dorfe *Brenken* zu erwähnen, die sich in *Gesecke*, 2 Stunden davon entfernt, im sogenannten *Eskerf* wieder ausmündet. Dieser unterirdische Lauf ist vollkommen constatirt, und zwar, der Sage nach, auf juridischem Weg in einem Processe zwischen den Hrn. *von Brenken* und der Aebtissin zu *Gesecke*; denn als ersterer jene Spalte zur Benützung des Wassers für seine Mühlen verstopfen liess, trat Wassermangel in dem Stifte zu *Gesecke* ein.

Die Linie des wahrscheinlichen Wiederhervorkommens aller dieser im Kreidegebirge versiegender Wasser läuft am Fusse des Bergrückens des *Teutoburger Waldes* und der *Haar* von *Lippspringe* nach *Paderborn*, *Elsen*, *Salzkotten*, *Gesecke* u. s. w.

---

*) Dieser zum Steinkohlengebirge gehörende Sandstein ist im bergmännischen Publicum der Grafschaft *Mark* unter dem Namen *flötzleerer Sandstein* gebräuchlich. Der Name Kohlensandstein, der wohl dafür gebraucht wird, scheint desshalb unpassend zu seyn, weil zwischen ihm die Steinkohlenflötze fehlen. (Vgl. *von Dechen* in *das Gebirge in Rheinland Westphalen*, herausgegeben von *Nöggerath* Bd. II. S. 77.)

Digitized by Google

Wahrscheinlich kommt indess ein grosser Theil der Wasser des Quadersandsteines gar nicht in der oben erwähnten Thalmulde, zwischen ihm und den Kreidegebirge, zu Tage, sondern dringt gleich unmittelbar in die Spalten und Klüfte des letztern, welches gegen die Ebene abfällt, und kommt nun erst am Fusse des Bergrückens zum Vorschein. So erklärt sich aus der grossen Zerklüftung des Quadersandstein- und des Kreidebirges die merkwürdige Erscheinung des Hervortretens so mächtiger Quellen, wie der *Jordan*, die *Lippe*, die *Pader* u s.w. sind. Streng genommen, kann man daher ihren Ursprung nicht da annehmen, wo sie hervorkommen; sondern er ist in jener Thalmulde zwischen dem Quadersandstein- und dem Kreidegebirge zu suchen, und es sind daher eigentlich Flüsse, die einen unterirdischen Lauf haben und an den bezeichneten Stellen zu Tage kommen.

Die Wasser des *Teutoburger Waldes* sind es wahrscheinlich ferner, welche die Spalten und Klüfte des ganzen Kreidegebirges, das sich ohne Zweifel in der *Münster*schen Ebene bis über *Coesfeld* fortzieht, und an verschiedenen Stellen inselartig aus dem Sande hervortritt, erfüllen. Da überhaupt, nach Hrn. *Glidt's* Beobachtungen, unmittelbar auf dem Quadersandsteine sehr mächtige Kreidekalkstein-Bänke abwechselnd mit dünnen Kreidemergel-Bänken vorkommen, und gerade diese Lager sehr zerklüftet sind; da ferner gegen die jüngeren Schichten hin die reineren Kreidelager in ihrer Mächtigkeit ab-, dagegen die thonigen Mergelschichten zunehmen, vorzüglich in dem alten Meerbusen von *Paderborn* und *Münster*, und die letzteren zwar die Anlage zur Fortsetzung der Zerklüftung der Kreidekalkstein-Bänke zeigen, jedoch wirkliche Spalten-Oeffnungen darin seltener vorkommen: so möchte diese Mergelmasse vorzugsweise wasserhaltend seyn. Wird diese wasserhaltende Schicht durchbohrt, so lassen sich mit der grössten Wahrscheinlichkeit artesische Springquellen erwarten. Zu *Werl*, *Münster* u. a. a. Orten *Westphalen's* sind in neuerer Zeit wirklich mehrere erbohrt worden. Ohne Zweifel würden sie mit noch günstigerm Erfolg in

Digitized by Google

den dem Gebirge näher gelegenen Theilen der Niederung *Westphalen's* erbohrt werden können. Diess dürfte namentlich für die sogenannte *Senne*, eine am westlichen Fusse des *Teutoburger Waldes* in einer Erstreckung von mehreren Meilen sich hinziehende Sandebene, von Wichtigkeit seyn, deren Bewohner fast beständig an kalten und faulen Fiebern leiden — höchst wahrscheinlich eine Folge des dasigen schlechten Trinkwassers, indem die Brunnen blos das mit Pflanzenresten und bituminösen Substanzen imprägnirte Seihewasser der oberen Schichten aufnehmen, während gewiss in der Tiefe das Kreidegebirge das reinste und beste Wasser einschliesst.

Ich habe in *Westphalen* blos die artesischen Brunnen in *Münster* etwas näher kennen gelernt. *Boner* *) berichtet schon, dass man in und um *Münster* die Bohrlöcher nur durch die obere Erdschicht in ein darunter befindliches Mergelflötz treibt, dass man aber nicht immer brauchbares Wasser erhält. Man scheint daher das tiefer liegende Kreidegebirge noch nicht erreicht zu haben, obgleich mir ein wohl unterrichteter Brunnenmeister in Münster, *Clem Metters*, versicherte, dass ein blaues und wasserdichtes Mergelflötz mit grauem Mergel und sehr zerklüftetem Kalksteine wechseln. Ich zweifle indess um so mehr, dass dieser Kalkstein zum Kreidegebirge gehöre, da der tiefste unter den dortigen artesischen Brunnen kaum 100 Fuss erreicht, die Temperatur derselben nur sehr wenig die mittlere Luftwärme von *Münster* zu übersteigen scheint, das Wasser der meisten nach Schwefelwasserstoff riecht **), während

*) *Vollständiger Unterricht über die Anlage der Bohr- oder der artesischen Brunnen.* Münster 1831. 2te Aufl.

**) Ohne Zweifel bildet sich dieser Schwefelwasserstoff durch Zersetzung des Gypses durch organische Substanzen in dem Mergelflötz. (Vgl. meinen Aufsatz in dies. Zeitschr. Bd. LXVI. S. 251.) Diese Zersetzung wird gewiss sehr befördert durch die längere Berührung des Wassers mit den organischen Ueberresten, da es nur abfliesst, wenn gepumpt wird. Wahrscheinlich würde dieser Schwefelwasserstoffgehalt verschwinden, wenn durch Tieferlegen des Abflusses die dortigen Brunnen eigentliche Springquellen würden.

Digitized by Google

sich das aus dem Kreidegebirg abstammende Wasser gerade durch vorzügliche Reinheit und Geruchlosigkeit auszeichnet, und endlich die dasigen artesischen Brunnen nur 3—4 Fuss Steighöhe über den Spiegel des *Aa*-Flusses im Sommer haben, wesshalb auch das Wasser durch Pumpen gehoben werden muss.

Ich fand die Temperatur von 10 dieser artesischen Brunnen:

Temperatur	Tiefe
+ 8° R.	60 Fuss
8°,2	70 —
7°,8	95 —
7°,2	27 —
7°,9	65 —
7°,9	67 —
8°,05	71 —
8°,2	80 —
8°,4	48 —
8°,4	74 —

Bei der Beobachtung fiel das Thermometer, welches ungefähr 8° R Luftwärme anzeigte, jederzeit in dem ausgepumpten Wasserstrahle bis auf ungefähr 7° R herab, und stieg erst wieder, als durch fortgesetztes Pumpen die Röhren von dem Wasser entleert worden waren, zum Beweise, dass es sich in den oberen Teufen etwas abgekühlt hatte. Ich liess daher stets so lange fortpumpen, bis das Thermometer einen fixen Stand erreicht hatte. Ganz nahe beim dritten der obigen Brunnen, in der neuen Infanterie-Caserne, befindet sich ein gewöhnlicher 19 Fuss tiefer Senkbrunnen, dessen Temperatur 6°,8, also 1° geringer, gefunden wurde.

Ich kenne nicht die mittlere Luftwärme von *Münster*. *Benzenberg* *) fand aber die mittlere Temperatur von *Düsseldorf* aus 12 monatlichen Beobachtungen eines 25 Fuss tiefen Senkbrunnens 7°,85 R. Die mittlere Temperatur von *Münster* ist aber wegen seiner nördlichern und höhern Lage gewiss niederiger, und so ergiebt sich, dass die dasigen artesischen Brunnen, selbst in der nur geringen Tiefe, woraus sie kommen, eine höhere Temperatur der Erdschicht anzeigen.

*) *Die warmen Quellen in Aachen* u. s. w. 1832.

Digitized by Google

2. *Die Adelheidsquelle zu Heilbrunn in Bayern*,

mitgetheilt vom

*Herausgeber**).

Das Pfarrdorf *Heilbrunn* verdankt seinen Namen der dasigen Heilquelle, welche erst seit ihrer jüngsten Wiederherstellung (1831) den Namen *Adelheidsquelle* durch des Königs von Bayern Majestät erhalten hat, zur Erinnerung ihrer im Jahr 1659 an die Kurfürstin *Adelheid* bewährten Heilkraft. Das für die Kurfürstin erbauete schöne Badehaus fiel indess mit der Zeit wieder in Trümmern und verschwand gänzlich; mithin scheint diese Heilquelle, obwohl bei dem benachbarten Landvolk in Ansehen, auch von Aerzten zu verschiedenen Zeiten empfohlen und von Chemikern untersucht, doch nachher, bis zur neuesten Zeit, fast ganz unbeachtet geblieben zu seyn. Geschichtlichen Ueberlieferungen zufolge dürfte sie indess wohl die älteste aller bayerischen Mineralquellen seyn. Einer Nachricht aus der Klosterchronik von Benedictbeuern zufolge soll sie nämlich, zugleich mit dem Kloster, um das Jahr 955 durch die Ungern zerstört worden seyn. Im Jahr 1059 liess das Kloster den Brunnen wieder aufgraben; hierbei entstand Feuer auf der Oberfläche des Wassers und man glaubte, die Quelle sey durch ein Wunder entstanden. Eine ähnliche Erscheinung bot sich bei der Reinigung des Brunnens im Jahr 1831 dar. Ein Herr war, nachdem der Brunnen bis auf wenige Fuss ausgeschöpft worden, mit einem Kerzenlichte hinabgestiegen, um zu sehen, wo das Wasser hervorquölle. Plötzlich stand ein grosser Theil der Oberfläche des Wassers, da nämlich, wo die Gasblasen emporstiegen, in Flammen, und man hatte Mühe das Feuer zu löschen. Nach Aufhebung des Klosters Benedictbeuren wurde Herr *von Utzschneider* Besitzer dieser Gegend, und errichtete dort, in Verbindung

*) Im Auszuge aus einem so eben erschienenen Schriftchen: *Die Iod- und Bromhaltige Adelheids-Quelle zu Heilbrunn in Bayern, eine der merkwürdigsten und heilkräftigsten Mineralquellen*, dargestellt von *Joh. Evang. Wetzler* u. s. w. *Augsburg* bei *K. Kollmann* 1833. IV u. 120 S. kl. 8.

Digitized by Google

mit dem verewigten *v. Frauenhofer* seine berühmte Kunstglasfabrik. Späterhin wurde sie wieder Eigenthum des Staates, von welchem der gegenwärtige Besitzer, Herr *Moritz Debler*, im Jahr 1831 die Heilquelle erkaufte. Er liess sie reinigen, von Neuem fassen und traf zweckmässige Anstalten zur Füllung und Versendung des Wassers; doch fehlt es zur Zeit noch an einer eigenen Badeanstalt, und die Bäder können daher nur in den Wohnungen der Curgäste genommen werden, welche theils in Heilbrunn, theils in den benachbarten Orten, wohin das Wasser verfahren wird, Unterkommen finden.

Der Brunnen, oben 8 Fuss im Durchmesser, fasst, obwohl er sich nach unten etwas verengt, bei 46 Fuss Tiefe, eine grosse Wassermasse Nach Ausschöpfung desselben sah man das Wasser aus Sandstein durch drei Adern hervorquellen. Die aufsteigenden Blasen lassen sich auf der Oberfläche des Wassers entzünden, das Gas brennt beinahe mit so heller Flamme wie das Oelgas. — Das Wasser ist klar, farblos, entwickelt, in ein Glas gethan, eine Menge Gasbläschen; hat einen etwas widrigen Geruch, und schmeckt fast wie schwach gesalzene Fleischbrühe, hintennach etwas widerlich. Die Temperatur fand *Wetzler* im Iuni 1831 mehrere Tage lang zu verschiedenen Tageszeiten und bei verschiedenen Wärmegraden der Atmosphäre immer beinahe 8° R. (a. a. O. S 32.)

Professor *Karl* in Ingolstadt lieferte 1759, in den Jahrbüchern der Akademie der Wissenschaften, die erste chemische Analyse. Nach ihm theilten *Flurl* und *Graf*, in ihren Werken über Bayerns Gebirge (1792) und über dessen Mineralwasser (1805), die Resultate ähnlicher, natürlich sehr unvollkommener, Untersuchungen dieser Quelle mit. Die erste genauere Analyse lieferte *Emil Dingler* 1825, bald nach Entdeckung des Iodins. (Vgl. *Dingler's* polytechnisches Journ. 1826. Bd. I. S. 181 ff.) In demselben Jahre wurde sie wiederholt vom Herrn Hofrath *Vogel* untersucht; mithin zu einer Zeit, wo das Brom noch nicht entdeckt war. (Vgl. dessen Schrift: *Die Mineralquellen des Königreichs Bayern* u. s. w. München 1829. S. 84 ff.) Sein in einer Sitzung der

Digitized by Google

Königl. Akademie der Wissenschaften zu München über diese Heilquelle erstatteter Bericht erregte die Aufmerksamkeit einiger ausgezeichneter Münchener Aerzte, welche dieses Wasser seit jener Zeit mit Erfolg zu verordnen anfingen. Die seit dieser Zeit erfolgte Reinigung des Brunnens machte eine wiederholte chemische Analyse wünschenswerth, insbesondere da die Natur des brennbaren Gases bis jetzt noch nicht berücksichtigt worden war. Diese wurde vom Herrn Hofrath und Professor Dr. *Fuchs* zu München *) ausgeführt.

Ein Pfund zu 16 Unzen lieferte nach dieser letztern Analyse:

Iodnatrium	0,912 Gr.
Bromnatrium	0,300 –
Kochsalz	36,899 –
Kohlensaures Natrum	4,257 –
Kohlensauren Kalk	0,504 –
Kohlensaure Bittererde	0,230 –
Kieselerde	0,122 –

Erdharzigen und humusartigen Extractivstoff und Spuren von Eisenoxyd und Thonerde.

Ferner fand er in 100 Kub. Z. des Wassers ungefähr 4,00 Kub. Z. Kohlenwasserstoffgas.

„Ich gebe", schreibt *Fuchs* an *Wetzler* bei Gelegenheit der Uebersendung dieser Resultate seiner Analyse (a. a. O. S. 36), „sie etwas ungern aus der Hand, indem ich sie noch nicht durchgängig für ganz genau ausgeben kann. Insbesondere habe ich noch einiges Bedenken in Betreff des Iod- und Bromgehaltes. Dass sie zusammengenommen die angegebene Menge (aber eher mehr als we-

*) *Wetzler* hebt hier (S. 35) in einer Anmerkung hervor, dass der ebengenannte berühmte Chemiker von der Societät der Wissenschaften zu Harlem, für seine Abhandlung über den hydraulischen Kalk, den für die Lösung dieser Aufgabe bestimmten Preis, eine grosse goldene Medaille, erhalten habe, was unseren Lesern bereits aus dem vorjährigen Programme der Societät bekannt seyn wird. In der That bedurfte es aber der Erwähnung einer solchen Auszeichnung gar nicht als Empfehlung der Arbeit eines Chemikers von so bewährtem Rufe, wie der treffliche *Fuchs*.

Digitized by Google

niger) ausmachen, dürfen sie nicht bezweifeln; allein das Verhältniss ist wahrscheinlich nicht ganz richtig, was seinen Grund in der Schwierigkeit der Scheidung dieser beiden Stoffe hat. Wahrscheinlich ist der Bromgehalt etwas grösser und der Iodgehalt etwas kleiner."

Die Methode, deren sich Herr Hofrath *Fuchs* zur Scheidung des Iodins bediente, ist mit seinen eigenen Worten (a. a. O. S. 40) folgende: „Das Wasser wird zuerst bis auf einen beliebigen Punct — etwa bis auf ¼ — eingekocht und nach der Filtration mit einer Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak versetzt und dadurch das Iod in Vereinigung mit dem Silber präcipitirt. Aus dem scharf ausgetrockneten Präcipitate lässt sich leicht der Iod- und Iodnatrium-Gehalt berechnen. Wohl zu merken ist aber, dass ein nicht unbedeutender Ueberschuss von Ammoniak in der Chlorsilberlösung vorhanden, oder das Wasser mit Ammoniak versetzt seyn muss, weil sonst nicht nur alles Brom-, sondern auch etwas Chlorsilber mit dem Iodsilber niederfällt. Hat man die Quantität des zur Präcipitation in Anwendung gebrachten Chlorsilbers bestimmt, und schlägt man, nachdem das Iodsilber niedergefallen ist, das überschüssig zugesetzte Chlorsilber durch eine Säure nieder: so kann man aus der Quantität dieses Präcipitates, welches ein Theil des ganzen angewandten Chlorsilbers ist, auch finden, wie viel Iodsilber gebildet worden. Beide Bestimmungen controliren sich."

„Um auf eine leichte Weise" fügt Herr Hofrath *Fuchs* noch in einem Schreiben an den Referenten hinzu, „die Quantität des in Ammoniak aufzulösenden und zur Fällung des Iods anzuwendenden Chlorsilbers zu bestimmen, darf man nur eine gewogene Menge geschmolzenen und in Wasser aufgelösten Silbersalpeters mittelst Salmiak in Chlorsilber verwandeln, und dieses ohne Weiteres (ohne es auf ein Filtrum gebracht zu haben) in Ammoniak auflösen. Diese Auflösung, welche nicht viel mehr Chlorsilber enthalten soll, als zur Praecipitation des in einer gegebenen Flüssigkeit muthmaasslich vorhandenen Iods erforderlich ist, wird mit Ammoniak übersetzt und dann ganz in die Iod-haltige

Digitized by Google

Flüssigkeit gegossen, welche nachher in einem gut zugedeckten Gefässe der Ruhe so lange überlassen wird, bis sich der gelbe Niederschlag zu Boden gesetzt hat. Dabei muss man voraus wissen, ob keine durch Ammoniak fällbare Basis vorhanden ist".

„Wenn man das so erhaltene Iodsilber, nachdem sein Gewicht bestimmt worden, auf nassem Wege mittelst Zinkes zersetzt und der Silber-Gehalt desselben bestimmt: so ergibt sich daraus, nach dem Gesetze der Sättigungs-Capacität, ob es reines Iodsilber war, oder ob sich dabei auch Chlor- oder Bromsilber befand".

„Die ammoniakalische Chlorsilber-Auflösung giebt auch ein ziemlich gutes Reagens für das Iod ab, indem dadurch die Flüssigkeit augenblicklich gelblich gefärbt wird, in welcher ein Iod-haltiger Körper in sehr geringer Menge enthalten ist. Was übrigens dabei nach Umständen zu berücksichtigen, ist jedem Analytiker bekannt."

Unter allen bekannten Quellen, sagt *Wetzler* ferner, ist die Adelheidsquelle die reichste an Brom und Iodin, mit Ausnahme des von Herrn Ritter Dr. *von Holger* analysirten sogenannten Kropfwassers zu Hall in Oesterreich ob der Ens, (vgl. *A. Baumgartner's* und *von Ettinghausen's* Zeitschrift für Physik und Mathematik 1831 Bd. IX Hft. 1) dessen Iodingehalt noch ungleich grösser seyn würde, wenn die Angabe richtig, dass es in 1000 Th. Wasser 0,720 Th. Iodnatrium, also in 16 Unzen über 5½ Gr., enthält. Bei der Prüfung dieses Wassers mit Reagentien erschien Herrn Dr. *Wetzler* jedoch der Iodgehalt nicht auffallend stärker; auch *Fuchs* fand es so. Letzterer bemerkt in dieser Beziehung (a. a. O. S. 40): „Mit der Methode, das Iodin mittelst Kupfer- und Eisenvitriols zu präcipitiren, konnte ich, da sich immer eine nicht unbedeutende Menge Eisenoxyd unter den Präcipitat mischte, nicht zurecht kommen. Hätte ich danach den Iodgehalt berechnet, so wäre er um 3 — 4 mal grösser ausgefallen, als ich ihn nach meinem Verfahren gefunden habe. Darin steckt ohne Zweifel der Fehler, den Herr *von Holger* begangen, indem er den Iodgehalt des Haller Kropfwassers so gross angegeben." Auch einen be-

Digitized by Google

deutenden Lithiongehalt wollte Herr Ritter *von Holger* im Haller Iodwasser gefunden haben, nämlich in 1000 Th. 0,069 schwefelsaures und 0,656 salzsaures Lithion, so dass es auch in dieser Beziehung, wie Herr *von Holger* ausdrücklich hervorhebt, alle bekannten Mineralwasser übertreffen würde. Herr Hofrath *Fuchs* konnte indessen keine Spur von Lithion darin entdecken (a. a. O. S. 119). Das von demselben untersuchte Wasser hatte er unmittelbar von der Quelle erhalten. Eine wiederholte Revision der Analyse dieses Wassers ist demnach keine überflüssige Arbeit.

Indess handelt es sich hierbei gewiss nur um unfreiwillige Täuschungen, in Folge mangelhafter, oder nicht mit gehöriger Umsicht ausgeführter Scheidungsmethoden. Was aber soll man sagen zu folgendem Passus in dem vorliegenden Schriftchen (S. 90 Anm.), entlehnt aus des Herrn Dr. *Burkhard Eble* in Wien Schrift *über das Wildbad Gastein* (Wien 1832 S. 6)? „Durch die *Volta*'ische Säule machten der Professor Dr. *Baumgartner* (in Wien) und der Professor *Koller* am Stifte zu St. Florian im Jahre 1829 die höchst wichtige Entdeckung, dass das Gasteiner Wasser nicht, wie das gewöhnliche zwei, sondern *drei* Theile Wasserstoff auf einen Theil Sauerstoff und demnach verhältnissmässig beträchtlich mehr Hydrogen enthalte." In der That habe ich davon öfters schon sprechen hören und der Badearzt *Storch* in Gastein soll diess jedem Fremden sagen. Ich hielt es indessen stets für eine der vielen Mystificationen, auf welche man nicht blos in der medicinischen Praxis, sondern fast eben so häufig in medicinischen Schriften, und selbst in solchen stösst, welche die Miene strenger Wissenschaftlichkeit annehmen. So viel mir bekannt, hat sich Herr Professor *Baumgartner* noch nicht öffentlich über diese Erscheinung ausgesprochen, wenn nicht etwa, da auch Herr Hofrath *Kastner* in dem unlängst erschienenen Hefte seines Archivs f. Chem. u. Meteor. (Bd. VI. Hft 3. S. 444) auf Versuche *Baumgartner's* mit dem Gasteiner Wasser hindeutet, diese bei meinen Nachsuchungen, aller angewandten Mühe ungeachtet, mir dennoch entgangen sind. Jedenfalls beruht jene auffallende Angabe aber, da ohne Zweifel

Digitized by Google

doch etwas Wahres an der Sache seyn muss, auf ein fast unverzeihliches Missverständniss, gegen welches im Interesse der Wahrheit und Wissenschaft nachdrücklich sich zu erklären, Herr Professor *Baumgartner* gewiss nicht unterlassen wird, um seinen hochgeachteten Namen vor fernerem, nicht eben sehr ehrenwerthem, Missbrauche zu verwahren.

Sehr wahrscheinlich liegen diesem Missverständnisse Beobachtungen zu Grunde, welche schon in der frühesten Periode galvanischer Zerlegungsversuche von dem verdienten *v. Hauch* und anderen Physikern bei Wasserzerlegungen dieser Art überhaupt gemacht worden: dass die gasförmigen Wasserbestandtheile dabei nämlich kaum jemals in ihrem wahren relativen Mischungs-Verhältnisse von 2 Vol. Hydrogen auf 1 Vol. Oxygen auftreten. Von ganz besonderm Interesse in dieser Beziehung, und wohl einer genauern Revision auf dem gegenwärtigen Standpuncte der Wissenschaft würdig, erscheint namentlich folgender, in *Gehlen's* Journ. f. Chem., Phys. u. Mineral. 1807. Bd. IV. S. 277 hervorgehobener, Versuch *von Hauch's*. Bei gleichzeitiger Zerlegung von Wasser in zwei, durch einen drahtförmigen Zwischenleiter mit einander verbundenen, Glasröhren entwickelten sich Sauerstoff und Wasserstoff in den Verhältnissen 4:6 und 2:12; summirt man aber diese Verhältnisse, oder vergleicht man die beiden äussersten und die beiden innersten Glieder derselben mit einander: so ergeben sich die Verhältnisse 6:18 oder 4:12 und 2:6, mithin 3 Th. Hydrogen auf 1 Th. Oxygen, also dasselbe Verhältniss, welches angeblich von *Baumgartner* und *Koller* aus dem Gasteiner Wasser erhalten worden seyn soll. Auch bei *Ritter* finden sich mehrere hierher gehörige Versuche, so wie nicht minder das zu berücksichtigen ist, was der verewigte *von Sömmerring*, bei Gelegenheit seines elektrischen Telegraphen, über das relative Verhältniss der entwickelten Wasserbestandtheile nach der verschiedenen Natur der Polardrähte angemerkt hat u. a. m. (Vgl. *Schweigger's* Journ. d. Ch. u. Ph. 1ste R. 1811. Bd. II. S. 222.)

Das *Gasteiner* Wasser gehört bekanntlich, wie das von *Pfäfers* u. a., zu den Mineralquellen, welche durch ungemein

Digitized by Google

geringen Gehalt von fixen Bestandtheilen sich auszeichnen. Wird man desswegen zu fingirten Mischungsverhältnissen und Imponderabilien, zu unklaren Hypothesen von verborgenen Qualitäten u. dergl. seine Zuflucht nehmen müssen, um den gerühmten Heilwirkungen solcher Wasser Glauben zu verschaffen und den guten Ruf derselben aufrecht zu erhalten? Wir glauben nicht. Vielmehr könnten die Heilwirkungen solcher Wasser ja ganz naturgemäss gerade vorzugsweis ihrer grossen Reinheit oder Weichheit zugeschrieben werden, vermöge welcher sie eindringender und auflösender wirken und die Circulation der Säfte in den feineren Gefässen in ungleich höherm Grade befördern, als die meisten anderen Wasser. Angesehene Chemiker haben seit langen Jahren bei verschiedenen Gelegenheiten diese Ansicht ausgesprochen, und zwar nicht blos mit Beistimmung der meisten Naturforscher, sondern auch mehrer ausgezeichneter, vorurtheilsfreier Aerzte, die darum nichts desto weniger das Gasteiner Bad und ähnliche dieser Art in Ehren halten. Leider fehlt es dagegen auch nicht an Naturforschern, welche durch unklare Begriffe, vage Ansichten, auch wohl unhaltbare Versuche, anstatt Vorurtheile dieser Art durch das Licht der Wahrheit zu zerstreuen, dieselben fortwährend unterstützen und wohl noch neue, mit trügerischem Scheine tiefer wissenschaftlicher Begründung, hinzufügen. Für homöopathische Aerzte hat die Natur in solchen Wassern unerschöpfliche Quellen von Heilmitteln ausgegossen, welche nicht erst mühseliger Verdünnungen und ermüdender Armschläge beim Reiben und Schütteln bedürfen, um ihre arzneilichen Kräfte zu entwickeln. Auch ist es nicht einmal nöthig, die geringen Spuren salinischer Bestandtheile bei Beurtheilung dieser Wasser ganz ausser Acht zu lassen und sie geradezu dem destillirten Wasser gleich zu stellen; ohne zur homöopathischen Secte sich zu bekennen, kann der vorurtheilsfreie Arzt dennoch, unter gewissen Umständen und bis zu einem gewissen Grad, auch wohl *e minimis maxima* mit gutem Grund erwarten. Und kommt es denn am Ende wirklich bei dem Besuche von Bädern und bei dem Gebrauche vom Bade- und Trinkcuren,

Digitized by Google

unter allen Umständen, einzig und allein auf das Wasser und nur auf dessen Bestandtheile an?

Die erst vor wenig Jahren erfolgte Entdeckung des Broms kann übrigens auch belehren, dass gar noch mancher ungeahnte wichtige Bestandtheil in Mineralwassern aufgefunden werden könne. So sind die organischen Substanzen derselben noch wenig untersucht und versprechen noch manche Ausbeute. Ein berühmter nordischer Chemiker hat erst ganz vor Kurzem wieder einen Fund dieser Art gemacht, indem er, eine eigenthümliche, stickstoffreiche, in mehrfacher Beziehung merkwürdige Quellsäure entdeckt hat, welche sich auch in mehreren Erdarten und besonders reichlich in einer Erde, welche von den Lappländern häufig dem Brodteige zugesetzt zu werden pflegt, vorfinden soll. Gewiss werden wir bald ausführlichere Nachrichten über diesen neuen merkwürdigen Körper erhalten.

Es ist, wie auch in der vorstehenden Abhandlung von Herrn Professor *Bischof* hervorgehoben wurde, eine sehr gewöhnliche Erscheinung, dass sich aus Quellen eine an Stickstoff reiche Luft entwickelt. Wir wollen gern zugeben, dass die Umstände, welche zu dieser Erscheinung veranlassen, bisweilen in naher Beziehung stehen können zu der eigenthümlichen Wirksamkeit dieser Wasser; aber dem sich entwickelnden Stickstoffgas eine ausgezeichnete Wirkung zuzuschreiben, wie auch an verschiedenen Stellen des vorliegenden Schriftchens (S. 89. 91. u. a. m.) geschieht, ist sicherlich ebenfalls eines jener vielfältigen, die Mineralquellen betreffenden, zum Theile sehr allgemein verbreiteten Vorurtheile, welches aller Erfahrung und Logik widerspricht. Jeder Sachkundige weiss, dass der Stickstoff in Gasgestalt vielleicht die unschuldigste, indifferenteste Materie auf Erden ist, und dass daher bei ihm höchstens nur von negativen Wirkungen, d. h. von seiner Wirkungslosigkeit die Rede seyn kann. Ganz anders verhält es sich mit dem Kohlenwasserstoffgase, welches, wie schon aus den Versuchen von *Humphr. Davy* zur Genüge bekannt, eine giftige, gewissermassen narkotisch wirkende Luftart, und weit eher mit dem Schwefelwasserstoffe zu

Digitized by Google

vergleichen ist, als mit dem Stickstoffgase, wie von Hrn. Dr. *Wetzler* S. 53 u. S. 88 des vorliegenden Schriftchens geschieht. In der That aber kann man daher, wie dort angegeben, im Allgemeinen wohl krankhaft erhöhete Sensibilität herabstimmende, besänftigende, schmerz- und krampfstillende Wirkungen von Kohlenwasserstoffgehalte des Wassers der Adelheidsquelle erwarten. Mehrere der hier mitgetheilten Krankengeschichten beweisen indess, dass auch unangenehme Zufälle davon entstehen können. (Vgl. S. 88. und die Vorsichtsmaassregeln bei Trinkcuren S. 114)

In Hinsicht auf ihren reichen Kohlenwasserstoffgehalt ist diese Quelle aber ganz besonders einzig in seiner Art zu nennen (a. a. O. S. 37). Mit Recht bemerkt der Herr Verfasser, dass dieses Gas bisher noch selten und nur in geringer Menge, und zwar meist in solchen Mineralquellen gefunden worden, welche in der Nähe von Braunkohlenlagern entstehen. So fand es *Dumenil* in den Schwefelquellen zu *Eilsen* (0,0746 bis 0,110 Kub. Z. in 16 Unzen Wasser, also in äusserst geringer Menge); *Ficinus* fand es in den Eisenquellen des *Augustusbades* bei Radeberg (0,071 bis 0,500 K. Z. in 16 Unzen). Nach *Osann* (Physikal.-medicin. Darstellung der bekannten Heilquellen der vorzüglichsten Länder Europa's. *Berlin* 1829. Th. I. S. 116) sollen auch die Schwefelquellen zu *Nendorf* Kohlenwasserstoffgas enthalten; allein in der neuesten Analyse von *Wurzer*, so wie in der noch späterrt von *Tünnermann* (vgl. *Kastner's* Archiv f. Chem. u. Meteor. 1832. Bd. VI. Hft. 1 u. 2) findet sich nichts davon erwähnt.

„Das Kohlenwasserstoffgas," bemerkt Hr. Dr. *Wetzler* ferner (S. 52 Anm.) „entströmt hier und da der Erde in grosser Menge und brennt, durch eine Flamme oder die Atmosphäre (?) entzündet, fortwährend. So ist bei *Baku* am kaspischen See das berühmte ewige Feuer, wohin die Feueranbeter wallfahrten. Der Boden in der Gegend soll viel Salz und Bergöl enthalten. So giebt es in China Salzbrunnen mit brennbarem Gase, das mit bläulicher Flamme brennt, mit stinkenden Erdharz geschwängert, einen dicken starken und schwarzen Rauch giebt. So ist beim Dorfe Pietra mala

Digitized by Google

an der Südseite des Monte Radicoso zwischen Bologna und Florenz das berühmte naütrliche Feuer. Dieses bestand, als es Dr *Güntz* sah (Zeitung für die elegante Welt 1832 Nr. 129 — 153) aus 3 rothgelben Flammen, jede 2 Fuss im Durchmesser haltend und von ungefähr 1 Fuss Höhe; sie bildeten, 4 — 5 Fuss von einander entfernt, ein Dreieck. So entströmt dem aus Stinkstein bestehenden Boden beim Dorfe Fredonia im westlichen Theile des Staates New-York eine so grosse Menge brennbares Gas, dass ganz Fredonia damit beleuchtet werden kann. Man hat einen Gasometer errichtet, aus dem das Gas durch mehr als 100 Röhren in die Häuser geleitet wird. Und die Kosten für die Beleuchtung betragen für einen Hauseigenthümer jährlich nur 1½ Dollars (3 fl. 36 kr.)." Die Zahl dieser Beispiele liesse sich leicht beträchtlich vermehren; auch wird das sogenannte Knistersalz von Wilieczka dabei von selbst einfallen, welches Kohlenwasserstoffgas zwischen seinen Krystallblättern eingeschlossen hält. (Vgl. Jahrb. 1830 Bd XXI. S. 252 u. 258.)

Kohlenflötze und Kochsalz finden sich auch in der Nähe von Heilbrunn, wie in allen jenen Gegenden, wo man Kohlenwasserstoff-Exhalationen beobachtet hat, und selbst Naphthaquellen fehlen hier nicht. Die Hauptgebirgsart der Gegend ist die sogenannte Molasse, Mergelsandstein, Braunkohlensandstein oder postpaläotherische Mergelformation. Ganz in der Nähe von Heilbrunn finden sich mehrere Braunkohlenflötze; so eins auf demselben Hügel, nur eine Viertelstunde von der Heilquelle, am Puchberge, andere im Thale jenseits der Loisach. Sandstein wird zu Schleifsteinen verarbeitet; bei Benedictbeuern und Schlehdorf wird Marmor gegraben, und am Jochberge, unfern Kochel, 2 Stunden von Benedictbeuern, ist der ergiebigste Gypsbruch in Bayern. Er liefert fast durchaus den schönsten kleinkörnigen Gyps, welcher in einem gegen 3 Lachter mächtigen Lager zwischen dichtem Kalkstein ansteht. Die Molasse hat hier und da eine schöne grüne Farbe; und in den in der Nähe befindlichen reissenden Gebirgsbächen findet man nicht nur eine Menge Stinksteine, und kalkige Versteinerungen, sondern auch häufig Ge-

Digitized by Google

schiebe von Granit, Glimmer und Hornblendeschiefer. Die Quelle deutet schon durch ihren reichlichen Kochsalzgehalt auf ein Salzlager in der Tiefe, vielleicht Endpunct oder Zweig der Salzlager, welche sich nach Salzburg, Berchtesgaden, Tyrol, Oesterreich u. s. w. in grosser Mächtigkeit hinziehen. Auf dem Wege von Kaltenbrunn, einer grossen, musterhaft angelegten Meierei der verwittweten Königin *Caroline*, welche nur wenige Stunden von Heilbrunn entfernt ist, nach Kreuth (a. a. O. S. 18), liegt in der Nähe eines Bauernhofes, *zum Finnen* genannt, eine kleine Capelle, welche, ungefähr eine Viertelstunde von hier, auf einer sumpfigen Wiese zu Tage kommende Erdölquellen bezeichnet. Ein überkiester Fussweg führt dahin. Man hat sie vor einigen Jahren neu gefasst und mit einem Häuschen gesichert. Sie brechen aus einer Nagelfluhe, welche auf Sandstein aufsitzt, hervor, und das Oel (Quirinus-Oel) erscheint in grünbrauner, dicklicher Consistenz auf dem Wasser, hat einen nicht unangenehmen, durchdringenden, erdharzigen Geruch, ist entzündbar und wird in der Wärme dünnflüssig. Doch soll das versandte Quirinus-Oel, wie der Verfasser anmerkt, sich nicht entzünden lassen. Wahrscheinlich, fügt er hinzu, ist es beim Hervorquellen aus der Erde entzündbar, weil es noch mit Kohlenwasserstoffgas verbunden ist, welches aber entweicht, bis das Oel aufgefangen ist und in die Gläschen vertheilt wird. Die Quantität des daselbst jährlich für das Kloster gesammelten Oeles soll sich nach *Flurl* (Beschreibung der Gebirge von Baiern und der oberen Pfalz. *München* 1792 S. 88.) über 30 bis 40 Maass belaufen haben; jetzt aber soll die jährliche Menge kaum noch 3 — 4 Maass betragen. Nach *Fuchs* und *Buchner* (Repertor. f. d. Pharm. Bd. IX Hft. 3) enthält es 3 Hauptbestandtheile: 1) wahre ungefärbte Bergnaphtha, 2) eine weisse fettige Substanz, welche viele Eigenschaften mit dem Wallrathe gemein hat und 3) ein wahres röthlich braunes Erdharz. Zwischen Tegernsee und Kreuth kommt man, 10 Minuten von ersterm, bei einem Schwefelbrunnen, der Schweighofer Quelle, vorbei; zu Kreuth selbst findet man ebenfalls ein, jedoch schwächeres, Schwefelwasser, und in dem

Digitized by Google

herrlichen Bade mit dem prächtigen Molkensaale, die besten Einrichtungen zu Molken- und Kräuter-Curen, worauf dieses Bad vorzugsweise berechnet ist. Eine andere Schwefelquelle findet sich in etwas weiterer Entfernung, in der Nähe von Partenkirchen, auf der Strasse nach Tyrol; eine ähnliche, das Sulzbad, am Fusse des hohen Peissenberges; eine unbenutzte eisenhaltige Quelle zu Allmanshausen am Starenbergersee. Die ganze Gegend, an der Grenze der Voralpen, mit ihren zahlreichen, zum Theile mächtigen Bergseen, ist reich an interessanten, pittoresquen Puncten.

Die Bestandtheile der Adelheidsquelle werden dem sachkundigen Arzte leicht die Krankheitsfälle bezeichnen, für welche dieses gewiss in hohem Grade heilkräftige Wasser vorzugsweise sich eignet. Ausdrücklich hervor hebt der Herr Verfasser aber noch den ausgezeichneten Erfolg, mit welchem es bei mehreren Fällen von Blasenleiden, Blasenhämorrhoïden und anderen hartnäckigen Harnbeschwerden angewandt worden ist, und belegt seine Empfehlung mit mehreren Krankengeschichten. In Augsburg allein sind im vorigen Jahr über 1000 Flaschen von diesem Mineralwasser verbraucht worden; nicht minder häufig hat man es in München und meist mit ausgezeichnetem Erfolg angewandt.

Zur Mineralogie.

1. *Ueber ein neues Eisen-Erz aus Nord-America,*

von

August Breithaupt.

Die *tesseral krystallisirten Eisen-Erze* haben, wie ich mich neuerlichst wiederholt davon überzeugen konnte, gewöhnlich *hexaëdrische Spaltbarkeit*, und diese ist auch ihre wahre, wenn gleich scheinbar die oktaëdrische zuweilen leichter erhalten wird, in den Fällen nämlich, wo diese

Digitized by Google

eigentlich eine schalige Zusammensetzung ist, die sich zuweilen nicht einmal in allen vier Richtungen des Oktaëders nachweisen lässt. In meiner, im vorigen Jahr erschienenen, *vollständigen Charakteristik des Mineral-Systems*, finden sich S. 232 diese Beobachtungen bereits aufgenommen. Sie sind interessanter geworden, seitdem ein gleiches Verhalten bei den Spinellen nachgewiesen werden konnte*).

Mit den nordamericanischen uranischen Spinellen**) kommt ein Eisen-Erz vor, das folgende mineralogische Charaktere hat:

Mittel zwischen gemeinem und halbmetallischem Glanz.

Farbe, schwarz. Strich, schwarz.

Primärform: Hexaëder. Unvollkommen ausgebildeter Krystall, bis Fingerglied grosses Oktaëder, an den Kanten abgestumpft, (O; D;) durch Zurundung der Körnerform genähert. Spaltbarkeit, hexaëdrisch, unvollkommen bis in Spuren. Bruch, uneben in's Muschelige nur geneigt. Oft schalig und sonst zerklüftet (ähnlich wie der schalige Granat).

Härte $7\frac{1}{4}$.

Specifisches Gewicht = 4,418 } zwei Wägungen völlig zer-
4,420 } kleinter Krystall-Fragmente.

Schwach magnetisch. —

Ich hatte den einzigen unvollkommen ausgebildeten Krystall mit abgebrochen, da es mir erst blos um den Spinell zu thun war, und ich anfangs bei flüchtigem Blicke das Mineral nur für ein gewöhnliches Magneteisenerz hielt. Der Krystall wurde wegen seiner Klüftigkeit zerkleint, und, als ich nun sah, dass die Art des Glanzes so wenig metallisch sey, nahm ich eine genaue Untersuchung vor. Es ergiebt sich aus derselben, dass das Mineral eine eigenthümliche Specie und dass dieselbe fast nur durch die Farbe des Striches von dem eigentlichen chromatischen Eisen-Erze von Baltimore und

*) Vgl. S. 207. im vorigen Hefte dieser Zeitschrift.

**) Nachträglich will ich bemerken, dass ihre schwarze Farbe bis in die grüne übergeht.

Digitized by Google

Graubat verschieden sey. Aber in solchen Fällen ist auch dieses Kennzeichen entscheidend.

Mit der Vermuthung, dass in dem neuen Erze Talkerde, Kalkerde und Thonerde enthalten seyn dürften, welche das specifische Gewicht dieses Eisenoxyduls herabgezogen haben könnten, übergab ich Herrn *Plattner* die gewogenen Partieen. Zu den Flüssen verhielt es sich wie titan- und scheelsaures Eisenoxydul. Eine Zerlegung mit Hülfe des nassen Weges zeigte jedoch, dass es aus

schwarzem Eisenoxydul mit
Talkerde (viel)
Titansäure (nicht wenig) und
Thonerde (nur wenig)

bestehe. Von Chrom, Uran und Kalkerde fand sich nichts vor.

Die Fundorte sind übrigens die des Uran haltigen Spinells, und an zwei der hiesigen methodischen Sammlung gehörigen Exemplaren des letztern sitzt das Erz mit an.

Das neue Mineral werde ich künftig im System unter dem Namen des *magnesischen Eisen - Erzes* aufführen, was sich auch im Englischen durch *magnesian Iron-Ore* recht gut wiedergeben lässt, und übrigens schlage ich noch den popularen Namen *Talkeisenerz* vor.

Wir haben mit der Kenntniss dieses Körpers einen neuen Beweis von der nahen Verwandtschaft der beiden Geschlechter der Spinelle und der Eisen-Erze, da nun die Talkerde auch als ein Vicar der Metalloxyde der eigentlichen Eisen-Erze erschienen ist.

Freiberg, im Juli 1833.

---

2. *Notiz über den Silber-Kies oder Sternbergit,*

von

August Breithaupt.

Während einer im Monat Mai dieses Jahres nach Thüringen unternommenen Reise verdanke ich der Freigebigkeit des Herrn *Echtermeier* zu Mihla an der Werra unter ande-

Digitized by Google

ren eine Stufe, welche arsenische Silber-Blende mit einem Minerale zeigte, das mir ein etwas befremdliches Ansehen hatte. In Freiberg angekommen, untersuchte ich es und fand, dass es der von Herrn *Haidinger* zuerst beschriebene *Sternbergit* sey, den ich noch nie gesehen hatte. Derselbe war *ganz schwarz angelaufen;* aber beim Auffrischen zeigte sich die bronzgelbe Farbe, wie sie der Magnet-Kies, und eine Weiche und Blätterigkeit, wie sie der gemeine Molybdän-Glanz besitzt. Er bildet einen Krystall-Ueberzug von einigen Linien Dicke über der Silber-Blende; die Krystalle waren aber wegen *fächerförmiger Zusammenhäufung* nicht deutlich. Ich bestimmte das *specifische Gewicht* und fand es = 4,101.

Die quantitative Silber-Löthrohr-Probe, welche Herr Gewerken-Probirer *Plattner* mit der kleinen gewogenen Partie anstellte, ergab 29,7 Procent Silber*).

Herr *Echtermeier* hatte jenes Stück, an welchem noch Quarz, gemeiner Schwefel-Kies und etwas Schiefer sitzen, mit anderen schon im Jahr 1807, spätestens 1808, von *Schneeberg* im Erzgebirge als Schneeberger Vorkommen erhalten. Und so giebt es denn einen neuen**) Fundort für dieses höchst seltene Mineral. Die Schneeberger Varietät hat nicht die regelmässige Verwachsung, welche Herr *Haidinger* beschrieben; ihre Krystall-Individuen zeigen besonders deutlich die Flächen der Brachydiagonale. — Wahrscheinlich gehört noch mancher andere weiche kiesige Ueberzug, wie ein solcher wohl zuweilen die Silber-Blenden zu belegen pflegt, mit hieher.

Dieses Mineral ist ein neuer Beweis, wie sehr mineralogische und chemische Charaktere in Harmonie stehen. Nach den äusseren Kennzeichen ist es ganz deutlich ein

*) Herr *Zippe* fand darin 33,2 Silber 36,0 Eisen und 30,0 Schwefel (vgl. Monatsschrift des vaterländischen Museums in Böhmen, August 1828 S. 151.) Herr *Plattner* bemerkt, dass die qualitative Untersuchung vor dem Löthrohr ungemein deutlich zeige, dass dieses Mineral aus Schwefeleisen und Schwefelsilber bestehe.

**) Der erstbekannte ist Joachimsthal in Böhmen.

Digitized by Google

Kies, so dass man sich über die Aeusserung wundern muss, als dürfe es zu den Glanzen gerechnet werden. *Alle Kiese aber enthalten eins oder einige der vorzüglich magnetischen Metalle* (*Eisen*, *Kobalt* und *Nickel*) im geschwefelten oder arsenirten*) Zustande. *Gelbe Kiese* enthalten stets *geschwefelte* Metalle dieser Art. Wir haben zwar einen Kupfer-Kies, aber wir wissen auch zugleich, dass derselbe eine wesentliche und bedeutende Menge Eisen enthält, und das Beispiel des Kupfer-Glanzes lehrt zugleich, dass das Eisen im Kupfer-Kiese die Ordnungs-Charaktere hervorgerufen haben müsse, indem das Kupfer nur die Geschlechts-Charaktere erzeugt hat. Gerade so verhält es sich mit dem *Sternbergit*, der durch seinen Schwefeleisengehalt zum Kiese gestempelt worden, und dessen Silbergehalt ein neues Geschlecht begründet, wofür es keinen schiklichern systematischen Namen geben kann, als — *Silber-Kies*.

Freiberg, im Juli 1833.

3. *Neue Bestimmungen specifischer Gewichte versehiedener Mineralien und anderer Körper*,

von

August Breithaupt.

1) *Rübsenöl* = 0,921. Es war ganz gereinigtes und wurde mittelst eines geschliffenen Karniols, der = 2,633 wog, bestimmt, um einige Salze darin zu wägen.
2) *Anhydrisches Natron-Sulfat* oder *Thenardit* = 2,672. Herr *Isidro Sainz de Baranda* hatte mir eine grosse Druse dieses Minerals aus Spanien mitgebracht; die Gewichte waren zeither sehr abweichend 2,3 oder 2,70 angegeben worden.
3) *Brithin-Sulfat* oder *Glauberit* = 2,767. Ebenfalls aus Spanien.

*) Bis jetzt sind in allen Arsen haltigen Kiesen mindestens auch Spuren von Schwefel auf dem Wege der chemischen Analyse mit nachgewiesen worden.

Digitized by Google

4) *Blei-Nitrat* = 4,769; Krystalle, welche ich dem Herrn Professor *Reichard* verdanke.

5) *Gips* = 2,307; eine sehr schöne ganz klare Varietät (Fraueneis), aus dem Muschelkalke von Ebenau bei Kreutzburg an der Werra.

6) *Kobaltischer Diatom-Phyllit* oder *Kobaltblüte* = 3,034; eine sehr blasse körnig-strahlige Varietät, vom rothen Berge bei Saalfeld.

7) *Nickelgrün* = 3,078. Dieses Mineral hatte man noch nie auf sein specifisches Gewicht geprüft. Die hier bestimmte Varietät war zwar nur schimmernd, allein unter dem Vergrösserungsglas erschien sie als eine Zusammensetzung aus lauter länglichkörnigen Krystall-Individuen. Die Härte fand ich 2½ bis 3½ meiner Scale. Dieses höchst ausgezeichnete Nickelgrün ist vom Freudigen Bergmann zu Kleinfrössen bei Ebersdorf im Reussischen Voigtlande, aufgefunden von Herrn *Lommel*. — Das Nickelgrün dürfte wohl mit Kobaltblüte und Eisenblau in ein Geschlecht gehören.

8) *Dichter Malachit* = 3,715; mithin die leichteste aller mir bekannten Varietäten, wahrscheinlich von Schwatz in Tyrol. Er hatte so deutlich muscheligen Bruch, dass er hiernach dem Kupfergrün sehr ähnlich erschien.

9) *Barytocalcit* = 3,655; Krystall-Fragmente.

10) Dessgl. = 3,667; nach ihren Klüften sorgfältig getrennte Zusammensetzungs-Stängel.

11) *Hystatischer Karbon-Spath* = 3,080; zerkleinte Stücke einer in blätterigem Talk eingewachsenen derben Partie, R = 107°28′; aus dem Staate Vermont*).

12) *Meroxener Karbon-Spath* = 2,704; von unbekanntem Fundorte. Er hatte die gelbe Farbe und die stängelige Zusammensetzung des melinen, allein der Winkel 105°10½′, so wie das Gewicht zeigten, was er sey.

---

*) Eine ganze Partie nordamericanischer Mineralien die ich untersuchen konnte, verdanke ich der Güte des Herrn *Feuchtwanger* zu New-York.

Digitized by Google

13) *Syngenetischer Karbon - Spath* = 2,7433, — $\frac{1}{2}$ R; ∞ R krystallisirt und mit Quarz regelmässig verwachsen*), R = 105°8′; von Sträusschen bei Haueisen in dem Reussischen Voigtlande.

14) *Polymorpher Karbon - Spath* = 2,7130, dessen R = 105°8½′; aus dem Pfitzsch - Thal in Tyrol.

15) *Haplotyper Apatit* = 3,215; ein schöner Krystall von Ehrenfriedersdorf in Sachsen.

16) *Schwarzer Aster - Glimmer* — 2,507; aus Sibirien.

17) *Blätteriger Talk* = 2,714; derselbe, in welchem obiger hystatischer Karbon - Spath derb inne liegend vorkommt.

18) *Comptonit* = 2,341; zerkleinte Stücke von fächerförmig zusammengehäuften Krystallen, welche auf Graustein aufsitzend vorkommen; angeblich vom Königsberg unweit Karlsbad.

19) *Prismatischer Mesotyp* oder *Natrolith* = 2,278; von der sogenannten Kupfergrube bei Berka an der Werra.

20) *Peritomer Mesotyp* oder *Skolecit* = 2,228 und 2,231; zwei Abänderungen, welche sich im *Werner*'schen Nachlasse befanden, und entweder durch den verstorbenen *Gehlen*, oder durch Herrn *Fuchs* nach Freiberg gesendet waren.

(Wird fortgesetzt.)

---

*) Auf diese Verwechselung, da sie sich von mehr und mehr Orten zeigt, werde ich in einer besondern Abhandlung zurückkommen.

Digitized by Google

Notiz.

Constanter krystallektrischer Funken beim Gefrieren des Wassers unter der Luftpumpe,

beobachtet vom

Professor *Pontus* zu *Cahors.*

In den älteren Reihen dieser Zeitschrift ist an verschiedenen Stellen öfters von Lichterscheinungen, welche bisweilen im Momente plötzlichen Krystallisirens wahrgenommen wurden, die Rede gewesen aus dem Gesichtspuncte der Krystall-Elektricität. Diese merkwürdige, bisher nur zufällig und kaum jemals nach Willkür hervorzurufende Erscheinung in sehr belehrender und das an jenen Stellen darüber Gesagte recht augenscheinlich bestätigender Weise zum Experimente zu erheben, ist unlängst Herrn *Pontus*, Professor der Chemie und Physik zu Cahors, geglückt. Wird nämlich das Wasser, wie gewöhnlich, in einer kleinen mit Baumwolle umhüllten und hierauf mit Aether befeuchteten Glasflasche, mit engem Halse von 1 bis 2 Centimeter Länge, unter der Glocke einer Luftpumpe zum Gefrieren gebracht: so fährt einige Momente vor dem Eintritte desselben so constant *ein, selbst bei hellem Tageslichte sichtbarer, Funken* aus dem Halse des Fläschchens empor, dass diese Erscheinung als sicheres Zeichen des herannahenden Gefrierens betrachtet werden kann. Herr *Julia Fontenelle* hat diesen netten Versuch bereits wiederholt und sich von der Richtigkeit dieser Angabe vollkommen überzeugt. (*Journ. de Chim. méd.* Jul. 1833. S. 429—430.)

Digitized by Google

Zur organischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper,*

von

Dr. *Reichenbach.*

Dreizehnte Fortsetzung.

Das Picamar.

Niemand hat wohl nicht irgend einmal eine verbrannte Suppe, einen auf dem Roste schwarz gewordenen Apfel, oder eine angebrannte Kastanie gekostet, um nicht zu wissen, dass in Gefolge solcher Uebergaare *Bitterkeit* eintritt; auch ein stark angebrannter Braten, am auffallendsten aber verbrannter Zucker, werden sehr unangenehm bitter. Diess führt unmittelbar zu der Folgerung, dass unter den Erzeugnissen der trockenen Destillation organischer Körper, sie mögen thierischer oder pflanzlicher Abkunft, oder auch einfache nähere Bestandtheile der Organismen seyn, irgend ein Princip sich befinden müsse, welchem bitterer Geschmack zukomme. Wir kennen inmitten dieser Erzeugnisse den sauern Geschmack der Essigsäure, den geistigen des Holzgeistes, das geschmacklose Paraffin, Eupion, Naphthalin, das brennendsüssliche Kreosot; aber wir sind noch unbekannt mit dem Träger der Bitterkeit im Kreise der Empyreumata. Ich habe einen Versuch gemacht demselbem nachzuspüren, um ihn aus seinen Verwicklungen auszusondern, und da ich glaube, dass die Arbeit von einem glücklichen Erfolge gewesen sey, so will ich es versuchen, hier öffentliche Mittheilung davon zu machen.

Digitized by Google

Eine eiserne Retorte füllte ich mit 50 Liter Buchenholztheer und vollzog damit bei allmälig steigender Hitze langsam eine bebrochene Destillation. Sie wurde in fünf Bruchtheile zerfällt; der erste bestand aus saurer wässeriger Flüssigkeit, der zweite war blassröthliches Oel von 1,050 Eigengewicht, der dritte rothes Oel von 1,073, der vierte gelbes Oel von 1,090, der fünfte braungelbes Oel von 1,075. Alle schmeckten mehr oder weniger bitter, doch am auffallendsten und heftigsten die vierte gelbe Abtheilung von 1,090. Diese wählte ich aus, und unterwarf sie für sich allein, jedoch aus einer Glasretorte, einer gleichen bebrochenen Destillation, die ich in sehs Abtheilungen zerfallen liess. Es zeigte

die erste	1,052	spec. Gew.
- zweite	1,072	—
- dritte	1,085	—
- vierte	1,095	—
- fünfte	1,091	—
- sechste	1,070	—

und die Bitterkeit zeigte sich in grösster Stärke beim vierten Bruchtheile von 1,095 Gewicht. Intensität der Bitterkeit und Grösse des specifischen Gewichtes hielten folglich gleichen Schritt mit einander.

Als ich diese Oelfractionen einige Tage lange einer Kälte von 5 bis 6° C unter dem Eispunct überliess, stockten die vier letzteren und zeigten, dass sich in ihnen ein Gewebe von blätterigen Krystallisationen gebildet hatte. Um sie davon zu befreien, gab ich jede für sich in der Kälte auf einen leinenen Filtrirsack, auf dem sie eine reichliche Menge Paraffinblättchen zurückliessen, übrigens klar durchliefen. Bei einem Versuche, die sämmtlichen Oele nach einander mit Aetzkalilauge von 1,36 sp. G. zu mischen, blieben die beiden ersteren Oele in gewöhnlicher Wohnzimmerwärme flüssig, die vier letzteren aber geriethen in Selbsterwärmung und wurden bei der Abkühlung nach einigen Minuten stockend, so dass ich bald die Gefässe umkehren konnte, ohne dass etwas herauslief. Sie waren zu einer unordentlichen neuen, aber andern Krystallisation zusammengeronnen, die gelb aussah, an der Luft aber schnell schwarz-

Digitized by Google

braun anlief. Wenn ich nun, nach vielfach geprüften Abänderungen, den Versuch so bestimmte, dass ich eine Kalilösung von 1,15 sp. G. nahm, eine Menge Oel von beiläufig 1,080 bis 1,095 spec. Gew. einbrachte, welche dem Raume nach dem achten Theil der Kalilauge gleichkam, diese schnell untereinander mischte und dann zur Ruhe hinstellte: so sah ich erst auf die Oberfläche der Mischung eine Schicht unreinen paraffinhaltigen Eupions sich erheben, dann sich klären und nach Verfluss von 24 Stunden die ganze Masse mit schönen, glänzenden, bald federigen, bald blätterigen, wohlausgesprochenen Krystallen sich erfüllen, die langsam niedersanken. Die Schicht derselben stieg bei gelungenen Versuchen meist über die halbe Höhe der Flüssigkeit. Diess geschah in einer Temperatur von einigen Graden unter dem Eispuncte; nahm ich die nämliche Arbeit in meinem Arbeitszimmer vor, so ging sie nur langsamer, aber dennoch ebenso, von Statten. Zur völligen Ausbildung liess ich immer der Krystallisation einige Tage Zeit, in der sie noch etwas zunahm; dann gab ich das Gemisch auf ein leinenes Seihtuch, liess die schwarzbraun gewordene Lauge abfliessen und presste die Krystalle in einer starken Oelpresse heftig aus. Sie kamen brodtrocken und hellbraun zum Vorscheine, bestehend aus fettig anzufühlenden perlmutterartigen Blättchen.

Aufs Neue in siedende Kalilauge gebracht, lösten sie sich willig auf. Auf der Lösung erschien eine gewisse Menge eines braunen Oeles, welches ich hinwegnahm; in die Kälte gesetzt, krystallisirte die Lauge wieder in derselben Weise, jedoch reiner und in langen blumigen Krystallen. Ich seihete sie davon wiederum ab, presste sie ebenso aus, und wiederholte diess zum dritten und vierten Male, wo die Lauge zuletzt unverändert und unverfärbt wieder ablief und die Krystalle keine höhere Reinigung mehr annahmen.

Beim letzten Auskrystallisiren leitete ich die Arbeit so, dass nicht die ganze Menge der Krystalle, die ich zu erwarten berechtigt war, sondern nur über ein Drit-

Digitized by Google

theil davon, oder höchstens die Hälfte auskrystallisirte, das übrige in der Mutterlauge blieb, was ich am besten durch einen angemessenen Ueberschuss von Lauge bewirkte. Die gewonnenen Krystalle waren nun nankinfarben, und ich konnte sicher seyn, dass sie jetzt weder Eupion enthielten, das keine Verwandtschaft zur Lauge hat und durch Abseihen und Auspressen entfernt worden war, noch Paraffin, dessen Rest vom Eupion mitfortgenommen worden, noch Essigsäure, die in der ersten Lauge geblieben, noch insbesondere Kreosot, das von den mehrmaligen Laugenbädern seinen Verwandtschaftsgesetzen zufolge rein aufgenommen worden seyn musste.

Als ich nun die Krystalle in verdünnte Phosphorsäure eintrug, so zerlegten sie sich. Es erfolgte die Bildung eines Kalisalzes mit der Säure und die Ausscheidung eines noch etwas bräunlichgefärbten klaren Oeles. Dieses unterwarf ich dann einer zwei bis dreimal wiederholten Destillation mit Wasser; eine langwierige, mühsame Arbeit, da das Oel nur schwierig mit Letzterm herüber zu bringen ist. Das Destillationswasser hielt ich mit Phosphorsäure ganz wenig säuerlich, und goss das übergegangene Wasser immer wieder in die Retorte zurück. Endlich destillirte ich das gewonnene Oel über einer Weingeistlampe für sich allein ab, entfernte das zuerst sich daraus entwickelnde Wasser, hütete mich vor Bildung neuer empyreumatischer Substanzen an den erhitzten Glaswänden der Retorte, und liess die Destillation nicht bis zur Trockene fortschreiten. — Wenn es sich um äusserste chemische Reinheit handelte, so musste diese letzte Arbeit unter der Luftpumpe vollbracht werden, sowohl um den atmosphärischen Sauerstoff abzuhalten, als um bei verminderter Hitze die Destillation bewerkstelligen zu können.

Das auf diese Weise gewonnene Präparat muss mit concentrirter Kalilauge sogleich eine weisse Verbindung bilden, welche an der Luft rein weiss bleibt und innerhalb 24 Stunden nicht die geringste Neigung zum Röthlichen entwickelt; es muss ferner, wenn man einen Tro-

Digitized by Google

pfen davon in einer Weingeistmischung auflöst, worin 2 bis 3 Procent Barytwasser frisch eingetragen worden, einen weissen Niederschlag bilden, und darf keine Spur einer blauen Färbung dieser Flüssigkeit hervorbringen; es darf endlich bei der unten (S. 304) angegebenen Behandlung mit Chlor nicht olivengrüne und noch viel weniger blaue Farbe annehmen.

Wenn die letzten Destillationen mit Aufmerksamkeit vollbracht, dabei die atmosphärische Luft abgehalten worden, und alles wohl gelungen war, so erhielt ich eine Substanz, welche bei der Prüfung zu erkennen giebt folgende

Physische Eigenschaften.

Dem *Gesicht* erscheint sie als eine etwas dickliche ölartige Flüssigkeit, (fast) farblos, klar und durchsichtig;

Dem *Gefühl* zwischen den Fingern fettig;

Dem *Geruch* ohne besondere Stärke, aber eigenthümlich, nicht unangenehm; manchem Organ, unter diesen dem meinigen, schwach säuerlich, anderen jedoch nicht;

Dem *Geschmack* ganz ausnehmend bitter, und zwar so unerträglich heftig, wie wenige andere Stoffe; dabei brennend und hierauf kühlend pfeffermünzartig, welche letztere Eigenschaft auf der Zunge noch lange, nachdem die bittere Empfindung schon erloschen, fortdauernd und angenehm fühlbar ist.

Ihr *specifisches Gewicht* habe ich bei einem Barometerstande von 0,720^{m} und einem Thermometerstande von 20° C gefunden gleich 1,10.

Ihre *Capillaritätshöhe*, die des Wassers = 100 gesetzt, und in einer Glasröhre von 1,5^{mm} lichten Durchmessers verglichen, steigt bei einer Temperatur von 20° C nur auf 55,7.

Die *räumliche Grösse ihrer Tropfen*, auf dieselbe Art ausgemittelt, wie ich diess beim Eupion und Kreosot gethan, und die des Wassers gleich 1,000 gesetzt, fand ich bei 20° C = 0,403, indem ich zu Ausfüllung eines Raumes,

Digitized by Google

den 100 Tropfen Wasser einnahmen, 248 Tropfen des neuen öligen Körpers bedurfte. Der Tropfen hat also in jener Temperatur nahezu $\frac{2}{5}$ der Grösse des Wassertropfen.

Die *Siedhitze* steigt bei 0,715^m Barometerstand auf 285° C, wobei er ruhig siedend ohne Nebel sich überdestilliren lässt und keinen Rückstand giebt. Der Gefrierpunct tritt bei — 20° C noch nicht ein, die Dickflüssigkeit nimmt jedoch dann so stark zu, dass das Oel wie Terpenthin stockt und das Gefäss umgekehrt werden kann, ohne auszulaufen.

Die *Ausdehnung bei der Erwärmung*, nämlich von — 20° C bis zu + 285° C, in einer cylindrischen Glasröhre geprüft, erhebt sich von 100 auf 116, also nahezu auf ein Sechstel des Volums.

Ein *Tropfen*, *auf geleimtes Schreibpapier* fallen gelassen, bleibt liegen und braucht lange Zeit, um sich nur einigermassen über seine erste Gränze auszudehnen; um ins Papier einzuziehen, bedarf es aber 24 Stunden. Ein *Tropfen*, *auf ungeleimtes Druckpapier* oder gewöhnliches Filtrirpapier gebracht, zieht darin bei gewöhnlicher Wohnzimmerwärme so langsam ein, dass er bis zum Verschwinden des Flüssigkeitglanzes 25 Minuten braucht. Dann fährt er langsam und mehrere Tage lang fort, sich auszubreiten, bis er *einen Fettfleck* von 0,06^m Durchmesser eingenommen. Sein Verschwinden durch Verdunstung erfolgt nicht vor Verfluss von 10 Tagen, dann aber, zwar *ohne sichtbaren Rückstand*, jedoch nicht ohne einen eigenthümlichen, etwas aromatischen Geruch zu hinterlassen. Bringt man das fette Papier sogleich über eine brennende Kerze, so entwickelt sich in der Hitze weisser Rauch und der Fleck verfliegt, ohne sichtbare Spur zu hinterlassen und ohne alle Färbung durch Einwirkung der Luft.

Ein *Tropfen*, *auf eine Glasplatte* gebracht, bleibt lange convex darauf liegen und zieht sich nur sehr unfreiwillig und langsam ein wenig in die Breite In diesem Zustande verweilt er wochenlang, ohne Farbeveränderungen und mit so unmerklicher Verdunstung, dass ich nach einem

Digitized by Google

Monate noch keine überzeugende Abnahme wahrnehmen konnte.

In *ihrem Verhältnisse zum Lichte* zeigt die neue Substanz ein starkes Lichtbrechungsvermögen, so wie eine nicht geringe Lichtzerstreuung; doch steht sie hierin dem Kohlensulphurid und dem Kreosot nach.

Sie ist ein *Nichtleiter der Elektricität.*

Dieser Complex physischer Eigenschaften, verglichen mit dem aller anderen bekannten ähnlichen Substanzen, reicht schon hin, der gegenwärtigen eine neue Stelle in ihrer Mitte zu sichern. Gegenüber den bis jetzt bekannten empyreumatischen Stoffen, sind darunter das hohe specifische Gewicht, der bittere Geschmack, die hohe Siedhitze und die starke Neigung mit Kali zu krystallisiren die ausgezeichnetsten. Sie erweist sich vorzugsweis als das *Princip der Bitterkeit* in allen empyreumatischen Erscheinungen, und da sie als solches eine weit verbreitete Rolle in der Natur und in der Kunst spielt: so glaube ich, dass es ohne Unbequemlichkeit nicht zu umgehen seyn wird, ihr einen eigenen Namen beizulegen. Zu dem Ende erlaube ich mir vorläufig vorzuschlagen, ihn von der bekanntesten und in die Sinne fallendsten ihrer Eigenschaften, nämlich ihrer ausgezeichneten Bitterkeit, verbunden mit einem Merkmal ihrer Herkunft, vom Theere nämlich, abzuleiten. Diese Begriffe würden sich in dem Worte *Picamar* vereinigt finden, *in pice amarum*; die letzte Sylbe würde, von amarus, lang genommen werden müssen. — Zu einer deutschen Uebersetzung dieses Namens in das Wort *Theerbitter* kann ich nicht wohl rathen, da der damit bezeichnete Stoff wohl der *vorzugsweise*, *doch nicht ganz ausschliesslich* bittere Bestandtheil des Theers ist, wie ich in der Folge zu zeigen hoffe.

Die weitere Prüfung des neuen Körpers führt nun zu seinem

Chemischen Verhalten.

Unter den *einfachen Körpern* zeigt er zum

Sauerstoffe bei gewöhnlicher Lufttemperatur für sich allein keine sehr thätige Verwandtschaft. In einem Glas

Digitized by Google

offen der Luft überlassen, tritt selbst in längerer Zeit kaum etwas gelbliche Färbung und keine Verdickung, noch sonst eine merkbare Aenderung ein; ebenso unter Korkstöpsel nach Monaten nicht. Ein Tropfen, der auf einem Papiere verbreitet, 10 bis 12 Tage zu seiner Verdunstung bedarf, hinterlässt darauf keine Farbenerscheinung und hat also in dieser langen Zeit keine merkbare Oxydation erlitten. Da sich das Picamar aber in geringer Menge im Wasser lösen lässt, wie ich weiter unten zeigen werde, so ist man dadurch in den Stand gesetzt, sein Verhalten zum Sauerstoffe stufenweise Schritt für Schritt unter mancherlei Umständen zu messen. Wenn man nämlich in 100 Tropfen Picamarwasser 1 bis 4 Tropfen von folgenden Reagentien fallen lässt und sie schnell damit zusammenrührt, so ergiebt sich:

a) *Ammon* und b) *Kali* bleiben mehrere Stunden wirkungslos, allmälig aber entsteht unter Mitwirkung der Luft gelbliche Färbung der Flüssigkeit. c) *Kalkwasser* giebt einen feinen, weissen, langsam sich niedersetzenden, d) *Barytwasser* einen dichten, schnell fallenden weissen Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit von beiden zeigt nur schwache Neigung, nach längerer Zeit sich gelblich zu färben. e) *Kieselfeuchtigkeit* giebt feinen Kieselerde-Niederschlag. f) *Kohlensaures Kali* und g) *Kohlensaures Ammon* reagiren wie die reinen Alkalien, nur langsamer. h) *Mangansäure* wird sogleich braun, fällt aber dann als ein nankinfarbener flockiger Niederschlag zu Boden. i) *Salpetersaures Silber* bleibt eine Weile ganz klar und fällt dann plötzlich regulinisch heraus, mit Hinterlassung rothgefärbter Flüssigkeit. k) *Salzsaures Gold* fällt schnell braun und trocken reducirt nieder, während die Flüssigkeit sich roth klärt und später gelb wird. l) *Salzsaures Platin* bleibt ohne Gegenwirkung, m) *Schwefelsaures Eisenoxyd* erzeugt klar und roth. n) *Zwiechromsaures Kali* braungelben Niederschlag. o) *Salpetersäure* bleibt nicht blos kalt, sondern selbst bis zum Sieden erhitzt, wirkungslos; Zusatz von mehr Säure in das heisse Picamarwasser färbt es aber in einem gewissen Momente plötzlich roth, was, wie beim salzsauren Golde, bald wieder

Digitized by Google

verschwindet, gelb wird, und nachher durch keinen neuen Zusatz von Salpetersäure mehr hervorgebracht werden kann. Sobald durch oxydirende Reagentien rothe Farbe erzeugt wurde, ging diese immer nach einiger Zeit in Gelb über. Alle diese Erscheinungen laufen nach meinem Dafürhalten darauf hinaus, dass das Picamar durch den Hinzutritt direct oder indirect oxydirender Substanzen vermocht wird, mit Sauerstoff theilweise Verbindungen einzugehen, dann Zersetzung zu erleiden, unter denen die meisten organischen und empyreumatischen Stoffe Moder bilden, welches sie durch gelbe Färbungen, die durch Roth verliefen und bis ins Bräunliche fortschreiten, kund geben. Eine Zusammenstellung aller dieser verschiedenen Reactionen giebt auf der Gradleiter der Verwandtschaft zum Sauerstoffe die Stufe ziemlich genau an, auf welcher das Picamar in seiner wässerigen Lösung steht.

Das unvermischte Picamar selbst lässt sich fliessend in einer Schaale bei gewöhnlicher Temperatur mit einem flammenden Körper nicht entzünden. An einem Dochte dagegen brennt es hellleuchtend, wie Oel, und zwar mit ziemlich starkem Russrauche, der jedoch weit schwächer ist, als der, welchen das Kreosot unter gleichen Umständen erzeugt. An einem damit benetzten Papierstreifen entzündet, zeigt es wenig Freiwilligkeit zum Verbrennen, indem es vor der Flamme stets zurückweicht. Auf einem Platinlöffel erhitzt, lässt es sich entzünden und brennt, wenn es vollkommen rein ist, ohne Rückstand ab.

Offen an der Luft eine Zeit lang gesotten, wird es gelb und nach und nach braun. Mit rothem *Eisenoxyd* und mit *Manganhyperoxyd* verträgt es Siedhitze ohne Gegenwirkung. Aber rothes *Bleioxyd* führt es im Sieden auf sein schwarzes Suboxyd zurück, das man bekanntlich auch bei der trockenen Destillation des kleesauren Blei's erhält, und löst es dann auf. *Kupferoxyd* löst es bei mässiger Erwärmung etwas auf, bei höherer führt es dasselbe auf sein schwarzes Oxydul zurück, und wenn Siedhitze eintritt, so reducirt es das Kupfer sogar. *Quecksilberoxyd* wird

Digitized by Google

damit bei mässiger Wärme schon schwarz, bei Siedhitze vollkommen laufend hergestellt; das Oel wird dabei braunroth, dick und undurchsichtig. *Krystallisirtes salpetersaures Silber* wird kalt angegriffen und, während es sich reducirt, bräunt es das Oel. — Alle diese Verhältnisse zusammengenommen, zeigen zwar eine nicht sehr lebhafte, aber doch eine nähere Verwandtschaft des reinen Picamars zum Sauerstoff, als alle bis jetzt von mir isolirten näheren Bestandtheile der trockenen Destillation organischer Körper.

Chlor, durch kaltes Oel gasförmig hindurchgeleitet, entwickelt etwas Wärme, färbt es langsam braun und macht es dabei dickflüssig. Es wird Chlor absorbirt und Salzsäure gebildet. Setzt man das Durchströmen so lange fort, bis keine Salzsäure mehr entweicht, sondern das Chlor unverändert hindurchgeht, wozu eine grosse andauernde Menge gehört, so hat sich einerseits Moder, anderseits eine neue ölige Substanz gebildet. Bringt man nämlich die Mischung jetzt in überschüssig viel Kalilauge, so wird das Oel nun nicht mehr aufgelöst, auch im Sieden nicht; beim Erkalten erscheinen keine Krystalle, und seine Natur ist verändert.

Wäscht man jenes Product mit blosem Wasser, so fällt dieses zwar salpetersaures Silber, bleicht aber Lackmus nicht, sondern röthet es. Ich habe diesen neuen Stoff nicht weiter verfolgt, der in eine Klasse gehört, mit welcher sich andere Naturforscher gegenwärtig beschäftigen.

Die Einwirkung des Chlors auf unreines Picamar ist sehr geeignet, es blau zu machen. Nicht im Anfange, wohl aber gegen das Ende des Processes wird das Oel blau; und wenn nur eine Spur des blaufärbenden Princips im Oele noch vorhanden ist, so wird dieses wenigstens olivengrün gefärbt vom Chlor, so dass dieses Gas als das feinste Reagens auf jene hartnäckige Verunreinigung angesehen werden kann, was ich bis jetzt kennen gelernt habe.

Brom vermischt sich damit unter Erhitzung, Brausen und Entwickelung von Bromdämpfen. Das Gemisch wird bei 1 Th. Brom mit 4 Th. Oel sogleich dunkelrothbraun, dickflüssig, und fährt auch nach der Erkältung fort, Bromdämpfe auszustossen. Bromwasser erzeugt in Picamarwas-

Digitized by Google

ser schnell starke weissgelbe Trübung, die sich an die Gefässwände anlegt.

Iod löst sich kalt reichlich auf und giebt eine gelbbraune dickflüssige Mischung. — Auf Picamarwasser dagegen bleiben Iodwasser und Iodtinctur selbst nach mehreren Tagen ganz wirkungslos.

Phosphor wird kalt wenig, doch so viel gelöst, dass das Oel nach 24 Stunden davon im Dunkeln auf der Oberfläche leuchtend wird. Erwärmt wird er in einiger Menge gelöst, die Mischung wird klar und orangengelb und bleibt es auch nach dem Erkalten. — Weingeistige Lösung von Phosphor mit Picamar gemischt zeigt keine Reaction.

Schwefel wird schon kalt, zwar langsam, doch in 24 Stunden in ziemlicher Menge aufgelöst. In der Siedhitze wird er reichlich aufgenommen und fällt beim Erkalten theilweise krystallinisch wieder aus. Da die dunkelbraune Farbe, welche die Mischung dabei annimmt, es verhindert zu sehen, wann die Mischung im Sieden den Sättigungspunct erreicht: so habe ich die Menge des Schwefels, welche sie bis dahin aufnimmt, nicht geprüft; sie wird aber ein Drittheil des Oelgewichtes nicht überschreiten.

Selen wird innerhalb 24 Stunden kalt auf der Oberfläche hochroth gefärbt. Im Sieden löst sich etwas davon auf, das beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt.

Kalium entwickelt im Picamar langsam Bläschen und verwandelt sich in Kali, das sich mit dem Oele verbindet und am Boden weiss niederlegt. Giebt man genug Kalium hinzu, so wird alles an der Luft in weisses festes Picamarkali verwandelt. Ist das Picamar noch nicht absolut rein, so geschieht dies unter violetter oder wohl gar purpurner Färbung der Kaliverbindung.

Unter den *zusammengesetzten Körpern* zeigt die *Schwefelsäure* von 1,850 spec. G., wenn man einige Tropfen Picamar in eine grössere Menge Säure fallen lässt und umschüttelt, nur schwache, bräunlichgelbe, klare Färbung und vollkommene Lösung, ohne Erwärmung. (Die schwache Färbung könnte vielleicht noch auf Rech-

Digitized by Google

nung irgend eines möglichen kleinen Hinterhalts einer andern empyreumatischen Substanz kommen.) Erwärmt man die Mischung stark, so entwickelt sie bei 150° C. plötzlich schwefelige Säure, wird schwarzbraun, sehr dunkel, aber dennoch klar. Bringt man die nicht erhitzte Lösung in Wasser, so lässt sich die Säure auswaschen und das Oel wird mit seinen früheren Eigenschaften, mit Kalilauge Krystalle zu bilden u. s. w., wieder frei. Auch rauchendes Vitriolöl zeigt dasselbe Verhalten. — Das Picamar ist folglich in Schwefelsäure ohne Zersetzung auflöslich, verträgt ziemlich starke Erhitzung ohne angegriffen zu werden, und wird erst in höherer Temperatur, nämlich bei 150° C. zerlegt. Diese schätzbare Eigenschaft giebt ein bequemes Mittel an die Hand, das Picamar von allen empyreumatischen Stoffen zu befreien, welche kalter und mässig warmer Schwefelsäure nicht widerstehen, sowie von jenen, welche darin unlöslich sind.

Iodsäure färbt, wenn man einen Tropfen ihrer Lösung in etwa 100 Tropfen Picamarwasser fallen lässt, dasselbe sogleich roth.

Salpetersäure von 1,230 nimmt das Oel unter Selbsterwärmung auf, wird rothgelb und verwandelt es in eine rothbraune schmierige Masse. Rauchende Säure braust damit heftig auf, erhitzt sich, stösst rothe Dämpfe aus, und zersetzt das Oel. Oxalsäure wird dabei nicht gebildet.

Mangansäure entfärbt sich und macht das Oel trüb und braun.

Phosphorsäure von 1,135 spec. G., bis zur sechzigfachen Menge angewandt, zeigt auch heiss noch keine Einwirkung.

Citronsäure-Lösung von 1,30 spec. G. nimmt beim Sieden und Durcheinanderschütteln 1 Thl. Picamar in 80 Thl. auf. Beim Erkalten trübt sich die Mischung und es fällt viel Oel wieder heraus, jedoch nicht alles.

Kleesäure-Lösung von 1,02 spec. G. löst im Sieden nur 1 Thl. Oel in 200 Thl. auf;

Digitized by Google

Weinsäure-Lösung von 1,16 spec. G. nimmt in 140 Thl. siedend 1 Thl. Oel auf.

Essigsäure zeigt sich gegen das Picamar als ein vorzügliches Lösungsmittel. Bei 1,070 sp. G. verbindet es sich mit ihm schon kalt in jedem Verhältnisse. Die Säure verträgt aber nicht viel Verdünnung mit Wasser ohne Fällung; 1 Thl. Oel in 3 Thl. Säure gelöst, nimmt nicht wohl mehr als 1 Thl. Wasser auf; bei Ueberschreitung dieses Maasses trübt sich die Mischung, und das Oel scheidet sich sogleich in Menge wieder aus. Dieses Verhältniss bleibt auch bei einer weniger gesättigten Oellösung dasselbe; denn 1 Thl. Oel in 30 Thl. Essigsäure gelöst, beginnt bei Zumischung von mehr als 10 Thl. Wasser sich stark zu trüben.

Hiervon lässt sich ein schätzbares Mittel ableiten, Picamar von Kreosot zu befreien, welches letzteres aus Essigsäure durch Wasserverdünnung nicht abgeschieden werden kann.

Aus dieser Verwandtschaft fliesst der Gehalt des gemeinen Holzessigs an Picamar, der nicht unbedeutend ist, wie diess schon zum Theil aus der Bitterkeit jener gemengten Flüssigkeit hervorgeht.

Die Säuren zeigen sich alle um so weniger zu Verbindungen mit Picamar geneigt, je mehr sie mit Wasser verdünnt sind. Umgekehrt sind viele im *krystallisirten* Zustande dazu geeignet, namentlich wird

Krystallisirte *Kohlenstickstoffsäure* schon kalt ziemlich lebhaft aufgelöst, mit der Nebenerscheinung, dass sie in der öligen Flüssigkeit starke rothgelbe Färbung hervorbringt, wie sie diess in Kalilaugen- und anderen basischen Mischungen zu thun pflegt.

Krystallisirte *Benzoësäure* wird ebenfalls kalt leicht aufgelöst; dagegen bleiben krystallisirte

Oelsäure, *Stearinsäure*, *Margarinsäure* kalt innerhalb 24 Stunden unangegriffen.

Digitized by Google

Folgende *krystallisirte* Säuren, welche kalt nicht angegriffen werden, löst das Picamar im Sieden auf:

Borsäure fällt in der Kälte pulverig wieder aus.

Bernsteinsäure krystallisirt kalt federig aus.

Gallussäure, *Oxalsäure*, *Citronsäure*, *Weinsäure*, *Traubensäure*, *Margarinsäure* } bleiben beim Erkalten aufgelöst.

Stearinsäure, *Oelsäure* } krystallisiren bei Erkältung bis 0° C. wieder aus.

Auch im Sieden unangegriffen bleiben: krystallisirte

Honigsteinsäure,
Molybdänsäure,
Harnsäure,
Korksäure.

Dessgleichen ist

Kieselfluorwasserstoffsäure kalt wirkungslos,

Hydrochlorsäure in verdünntem Zustand ebenso; im concentrirten dagegen, und mehr noch im rauchenden, wird sie in geringer Menge aufgenommen. Ist das Picamar unrein, so färbt sie dasselbe violett, besonders erwärmt.

Hydriodsäure wird kalt etwas aufgelöst.

Kali, im Zustande des trockenen Hydrates mit wasserfreiem Picamar in Berührung gebracht, bringt kalt keine Wirkung hervor; in der Siedhitze schmilzt es, macht das Oel schwarzbraun und vereinigt sich damit zu einer Fritte, die aus der Luft kein Wasser anzieht. Gesättigte Kalilaugen, in welche man wenig Picamar bringt, verbinden sich damit sogleich zu einem festen, bröcklichen, weissen Körper, von dem, mittelst Siedens in einer grossen Menge sowohl concentrirter, als auch schwächerer Laugen von etwa 1,36 spec. Gew., ein Wenig sich auflöst, dieses Wenige aber beim Abkühlen in Krystallen sich aussondert, welche eine Verbindung von Picamar mit Kali sind. Noch schwä-

Digitized by Google

chere Laugen, z. B. solche von 1,16 spec. G., lösen mehr Picamar auf, besonders siedend, und lassen es während des Abkühlens in federigen, schimmernden, weissen Krystallen grossentheils wieder fallen. Aus diesem Grunde giebt eine concentrirte Kalilauge ein Mittel ab, aus kalten gesättigten Picamarlösungen in verdünnten Kalilaugen Krystalle von Picamarkali zu fällen. So wie man die concentrirte Lauge in die verdünnte giesst, welche mit Picamar gesättigt ist, so wird sie augenblicklich gefällt, unter reichlicher Aussonderung von glänzenden Blättchen des Picamarkali's, die man durch das Filter trennen kann. Auf diese Weise diente mir concentrirte Kalilauge als Prüfungsmittel, um schnell zu erfahren, ob schwächere Kalilaugen picamarhaltig seyen oder nicht; selbst aus blosem Wasser kann man so Picamar ausfällen. Diese Krystalle sind in Alkohol fast unlöslich, und können in einer kleinen Menge desselben abgewaschen werden, nicht aber in einer grossen Menge, welche einen Theil davon zersetzt und das Oel aufnimmt. Weingeist löst sie kalt in einiger, siedend aber in reichlicher Menge, und um so reichlicher, je schwächer er ist. Aus diesem krystallisirt, wenn die siedende Lösung concentrirt ist, beim Abkühlen eine gute Menge in schönen, schimmernden, weissen, federigen Krystallen aus. Der Weingeist eignet sich in dieser Weise zu einem Reinigungsmittel für das Picamarkali; eine Verbindung, welche bis jetzt eine der schätzbarsten zur Darstellung des Picamars selbst ist. Doch ist auch hierbei Vorsicht nöthig; denn wenn die Auflösung zu stark gesättigt wird, so erfolgt die Krystallisation nicht, und die Lösung bleibt in der Kälte dickflüssig; das rechte Verhältniss muss daher gesucht werden. Den Weingeist nahm ich gewöhnlich in der Stärke von 0,82 spec. Gew., wobei jedoch auf Reinheit von Fuselöl wohl Acht gegeben werden muss. — Die Kalilaugen, in welchen ich das Picamar bei meinen Arbeiten gewöhnlich zu lösen pflegte, besassen ein spec. Gew. von 1,15. Die damit gebildeten, in Weingeist heiss aufgelösten, und dann daraus kalt wieder ausgeschiedenen Krystalle sind, wenn sie völlig rein sind, luftbeständig, sehr glänzend und werden

Digitized by Google

trocken von der Kohlensäure der Luft nicht zersetzt; wenn sie aber, wie häufig der Fall ist, nur ganz wenig unrein sind, so laufen sie nach einiger Zeit braun oder blau an, und wenn sie noch ziemlich unrein aus den rohen ersten Laugen kommen, so wird dieses Blau so intensiv, dass die ausgepressten Anhäufungen von Krystallen, bis sie trocken geworden, völlig das Ansehen von Indig gewonnen haben. Des blauen auffallenden Körpers, der sich hierbei kund giebt, thue ich jedoch hier nur im Vorbeigehen Erwähnung und werde ihm in einer eigenen Abhandlung eine abgesonderte Behandlung widmen. — Durch Säuren lässt sich das Picamarkali zersetzen und das Oel sich unverändert daraus wieder darstellen. Hierzu reicht schon die Kohlensäure der Luft hin, wenn man das Picamarkali nass oder gelöst hält, wo sich allmälig kohlensaures Kali bildet und Picamar frei wird. Bewirkt man die Zersetzung durch starke Säuern, so wird die Flüssigkeit *auffallend stark milchig* und gelangt nicht gerne wieder zur Klarheit. Diess giebt oftmals bei den Theermischungen dem Arbeiter einen schätzbaren Fingerzeig hinsichtlich der verborgenen Gegenwart des Picamars, die mir oft gut zu Statten kam. — In Wasser löst sich das Picamarkali zwar auch auf, aber nicht ohne theilweise Zersetzung, indem sogleich Trübung entsteht nnd ein grosser Theil Oel sich frei macht; giesst man dann schwache Kalilauge zu, so wird die Klarheit wieder hergestellt; starke erzeugt Krystalle.

Diese Verbindung ist nicht neutral. Wenn man sie auf befeuchtetes Curcumapapier bringt, so wird es sogleich gebräunt; sie reagirt stets alkalisch. Das Picamar neutralisirt also das Kali nicht, wenn gleich es damit krystallisirt, und diese Verbindung trocken von der Kohlensäure der Luft nicht angegriffen wird. Diess ist sowohl nach Monate langem Liegen, als auch nach mehrmaligem Abwaschen mit Alkohol, so wie nach viermaligem Auskrystallisiren aus Weingeist, unverändert der Fall.

Einige Versuche, das Zahlenverhältniss der Zusammensetzung dieser Verbindung kennen zu lernen, gaben folgende Resultate:

Digitized by Google

Eine Lauge von reinem Kali, die 1,15 sp. G. besass, war aus 28 Gewichtstheilen trockenen Kalihydrates bereitet worden. Diese löste im Sieden 70 Th. Picamar vollständig auf, so dass also die Lauge von 1 Th. Kalihydrat 2½ Th. Picamar aufnahm. Bei der Erkältung schoss die Verbindung in schönen Nadeln an. — Picamarkalikrystalle, die schneeweiss, trocken, mehrere Monate alt und spröde waren, also alle Merkmale der Reinheit zeigten, gab ich in einen Platintiegel und glühte sie aus. Nachdem die entstandene Kohle verglüht war, blieb geschmolzenes weisses Kali zurück. 100 Th. Krystalle hinterliessen 32 Th. Kali. Wenn auch diese vorläufige Prüfung keine Ansprüche auf Genauigkeit machen kann, so weisst sie doch das beiläufige Verhältniss der Bestandtheile in den Picamarkalikrystallen nach.

Natron und Natronlauge verhält sich ähnlich, nur mit dem Unterschied einer noch grössern Neigung zum Krystallisiren, welche in den meisten Fällen so übereilt vor sich geht, dass ihre Gebilde unordentlich und zu Beobachtungen minder geeignet sind, als die Kaliverbindungen.

Kalk geht schon als schwache Kalkmilch eine krystallinische Verbindung mit Picamar ein, indem sich concentrischstrahlige, einzeln stehende Kugeln an den Gefässwänden anheften. Sie sind in Wasser nicht löslich. — Die Verbindung von Picamar mit Kalk bildet sich reichlich, wenn man ersteres in siedenden Kalilaugen auflöst, welche mittelst Kalks ätzend gemacht worden und in Folge dessen durch Kalk verunreinigt sind; während das Picamarkali in der Wärme flüssig bleibt, scheidet sich die Kalkverbindung aus, steigt in Coageln auf die Oberfläche, lässt sich gut abschöpfen und mit Wasser rein auswaschen. Die Verbindung ist weiss, durchscheinend, etwas fettig anzufühlen und bitter. Beim Erhitzen verbrennt der Oelgehalt und beim Verglühen bleibt reiner Kalk zurück. Säuren zerlegen sie und scheiden das Oel unverändert aus. Wenn man sie der Luft überlässt, unter Wasser oder trocken, so wird sie selbst von der Kohlensäure der Luft langsam zerlegt; ein Glas voll, welches ich unter Wasser gegen vier Wochen lang

Digitized by Google

hatte stehen lassen, war wieder ganz zu Oel geworden, ohne merkliche Farbenänderung. Hierin unterscheidet sich die Kalkverbindung von der Kaliverbindung, welche luftbeständig ist. — Es folgt aus diesem Verhalten sowohl, als auch daraus, dass der Picamarkalk mit Kalilauge ohne Veränderung siedend behandelt werden kann, dass der Kalk eine nähere Verwandtschaft zum Picamar besitzt, als das Kali, so dass er dieses austreibt.

Barytwasser überlässt dem Picamar, wenn man einige Tropfen hinein fallen lässt, sogleich sein erdiges Alkali, das sich, zu einer weissen Verbindung mit ihm vereint, niederschlägt. Ist das Picamar nicht völlig rein von dem blaufärbenden Principe, dessen ich beim Kali Erwähnung gethan, so ist der Baryt ein vorzügliches Mittel, die Gegenwart des letztern zu entdecken. Heiss bereitetes Picamarwasser, oder auch solches, welches bei der Destillation des Picamars mit überging, wird von Barytwasser gefällt; ist das Picamarwasser aber nur wenig mit Wasser verdünnt, so erfolgt der Niederschlag nicht, wird indess bewerkstelligt, wenn man hierauf die Mischung erhitzt.

Ammon-Flüssigkeit sogar vermag mit Picamar eine feste Verbindung einzugehen, welche sogleich sich bildet, so wie man jene auf das Oel giesst. Beim Umrühren erhärtet sich dieses und wird bröcklich. Erwärmt man die abgetrockneten Bröckeln, so schmelzen sie öligflüssig und erstarren nachher beim Erkalten krystallinisch. Erhitzt man sie mit einem Ueberschusse von Flüssigkeit, so lösen sie sich darin auf; beim Erkalten scheidet sich sodann eine bestimmte Verbindung von Picamarammon in farblosen Krystallen aus.

Kaliumchlorid und

Kaliumjodid zeigten keine Neigung zu Verbindungen.

Wasser ist ein sehr kraftloses Lösungsmittel für Picamar; man kann nach und nach bis 1000 Theile Wasser auf 1 Theil Oel nehmen, und dieses stufenweis oft und stark zerschütteln, dennoch wird man bei genauer Vergleichung mit reinem Wasser finden, dass die Lösung noch nicht vollständig bewerkstelligt, sondern im durchgehenden Lichte

Digitized by Google

noch immer ein schwacher Flor erkennbar ist. Aber auch selbst bei dieser Verdünnung ist bitterer Geschmack recht gut wahrnehmbar. Selbst siedendes Wasser nimmt wenig mehr auf; 200 Theile lösen einen Theil Oel noch lange nicht und bis alle Spur für ein aufmerksames Auge vollkommen verschwindet sind gegen 500 Th. siedenden Wassers nöthig. Beim Erkalten einer Mischung von 200 Th. Wasser, die im Sieden mit 1 Th. Oel öfters stark geschüttelt worden, trat Trübung ein und es legte sich Oel am Boden des Gefässes nieder.

Ein Liter kaltes Wasser schmeckt von 2 Tropfen Picamar, die darin zerschüttelt worden, schon deutlich bitter. Bei 8 Tropfen erfüllt sich das Wasser mit feiner florartiger Trübung; erhitzt man es nun, so klärt es sich wieder, und man gelangt bis zum fünfzehnten Tropfen, wo dann das Gemisch florig getrübt bleibt. In diesem Zustand überliess ich das Gemenge gewöhnlich einige Tage der Ruhe, bis es sich selbst geklärt hatte, und fand es dann zu vielen Reactionsversuchen sehr geeignet. — Weder *Lackmus* noch *Curcuma* wurden von Picamarwasser im Geringsten afficirt, und es zeigt sich demnach *dieser neue ölige Körper als ganz indifferent.*

Umgekehrt zeigt auch das Wasser einige Löslichkeit im Oele. Wenn man 20 Theile von letzterm mit 1 Thl. Wasser mischt, und kalt durcheinander schüttelt, so wird sichtbar nur wenig davon aufgenommen; wenn man das Gemeng aber bis auf ungefähr 90° C. erhitzt, öfters gut umschüttelt und wieder erhitzt, mit der Vorsicht, dass dabei nichts wegdünsten kann: so klärt es sich nach und nach und das Wasser wird aufgelöst. Mehr wird nicht aufgenommen, und man kann demnach die Auflöslichkeit des Wassers in Picamar zu 5 auf 100 berechnen, vorausgesetzt, das von mir angewandte sey vollkommen wasserfrei gewesen, was jedoch noch nicht streng erwiesen ist. Wenn die Wärme 100° C. übersteigt, so entweicht das Wasser.

Auch verschiedene krystallisirte *Salze* lassen sich darin auflösen, darunter insbesondere:

Digitized by Google

Bleizucker, der schon kalt langsam, aber vollständig sich löst; ferner

Kohlenstickstoffsaures Kali, doch schon etwas träge; die Krystalle dieses Salzes irisiren überaus schön im Picamar, und lösen sich dann, wenn man sie öfters umschüttelt, innerhalb einiger Tage vollständig auf.

Dessgleichen krystallisirtes

Salpetersaures Brucin,

Schwefelsaures Chinin, letzteres langsam in einigen Tagen, und

Salzsaures Chinin ebenso.

Folgende krystallisirte Salze werden kalt nicht merklich, wohl aber von siedendem Oele gelöst:

Essigsaures Mangan,

Essigsaures Zink,

Essigsaures Natron,

Essigsaures Kali; letztere beide mit einer eigenthümlichen Erscheinung von gelatinösen Häuten während des Siedens, die beim Natron während der Abkühlung wieder zerflossen, beim Kali dagegen, wider die Analogie, nicht.

Essigsaures Kupfer giebt eine dunkelbraune klare Lösung, die sich beim Abkühlen erhält. Letztere drei Salze wurden also wahrscheinlich zerlegt, wo dann Säure und Basis jede für sich in der Hitze Picamarverbindungen bildete, die bei der Erkältung zum Theile wieder aufgehoben wurden, wie beim essigsauren Natron.

Essigsaures Quecksilberoxyd wird kalt langsam auf sein Protoxyd zurückgeführt und färbt das Oel braun; wird es aber zum Sieden gebracht, so reducirt sich das Metall. Unreines Picamar wird dabei violett.

Essigsaures Silber wird langsam reducirt.

Zinnsalz wird aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus.

Quellsilberchlorid wird bei mässiger Erwärmung aufgelöst, bei höherer, bis zum Sieden steigender zerlegt; es fällt Quecksilberchlorür zu Boden. *Quecksilberchlorid-*

Digitized by Google

lösung aber bringt im Picamarwasser selbst beim Sieden keine Reaction hervor.

Nicht gelöst werden, auch im Sieden nicht, folgende ebenfalls krystallisirte Salze:

Krokonsaures Kali,
Flusssaures Kali,
Essigsaurer Baryt,
Essigsaurer Strontian,
Kaliumiodid,
Kaliumchlorid.

Picamar, in siedendem Wasser, unter andauerndem Durcheinanderschütteln, bis zu dessen Sättigung gelöst, oder noch besser das Wasser, welches bei der Wasserdestillation des reinen Picamars mitüberging und auf solche Weise auch vollständig gesättigt worden war, zeigte, zu 100 Tropfen mit 1 Tropfen nachgenannter Salzlösungen versetzt, folgendes Verhalten:

Essigsaures Silber, langsame Reduction.
Essigsaures Quecksilberoxyd, schwache Trübung.
Essigsaures Kupfer, klare Farbenänderung ins Olivengrüne.
Essigsaures Zink, schnelle weisse Trübung.
Essigsaures Blei, Bleizuckerlösung, schneller schwebender Niederschlag, der sich aber nach einiger Zeit wieder auflöst; während die Flüssigkeit klar wird, bilden sich an den Gefässwänden einzelne weisse, strahlig auseinanderlaufende Krystalle, wahrscheinlich eine Verbindung von basisch-essigsaurem Bleioxyde mit essigsaurem Picamar.
Essigsaures Eisenoxyd, bleibt klar und verliert nach und nach seine rothgelbe Farbe.
Essigsaures Manganprotoxyd, trübt sich schwach und giebt wenig weissen Niederschlag.
Essigsaure Talkerde, ohne Reaction.
Essigsaurer Baryt, ohne Spur von Trübung.
Salpetersaures Blei, schneller, reichlicher, weisser Niederschlag.
Salpetersaures Uran,

Digitized by Google

Salpetersaures Kobalt,
Schwefelsaures Kupfer,
Alaun, sämmtlich ohne Reaction.
Schwefelsaures Kupferammoniak giebt schnellen, gelbbraunen reichlichen Niederschlag, der in einigen Stunden schwarzbraun wird.
Quecksilberchlorid, ohne Wirkung.
Zinnchlorür liefert schnellen, reichlichen, weissen Niederschlag.
Schwefelsaures Eisenprotoxyd, so wie
Arsenige Säure, ohne Wirkung.

Ebenso reagirten wässerige *Molybdänsäure*, *Hydrochlorsäure*, *Hydrobromsäure*, *Hydriodsäure*, *Kieselfluorwasserstoffsäure* und *Kohlenstickstoffsäure* nicht.

Auch einige Reactionen unter Vermittelung des Weingeists habe ich versucht; namentlich brachte ich in Weingeistlösung des Picamars:

Bleizuckerlösung in Weingeist; hierbei ergab sich aber kein Niederschlag, wie bei den Wasserlösungen.
Essigsaure Kupferlösung in Weingeist störte ebenfalls die Klarheit der Mischung nicht.
Essigsaure Eisenlösung in Weingeist schwärzte sich ohne Niederschlag.
Phosphorlösung in Alkohol war ohne Wirkung.

(Beschluss im folgenden Hefte.)

---

2. *Ueber das Chlornaphthalin*,

von

Aug. Laurent *).

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom trockenen Chlors über Naphthalin streichen, so findet unmittelbar eine starke Reaction statt. Das Naphthalin schmilzt

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LII. S. 275 u. ff., übersetzt von *Ad. Duflos.*

Digitized by Google

und es verflüchtigt sich wohl auch ein Theil davon, welcher sich auf den umgebenden Körper condensirt, wenn die Entwickelung des Chlors rasch ist; gleichzeitig entwickeln sich Dämpfe von Salzsäure. Sobald der grösste Theil des Naphthalins die Einwirkung des Chlors erlitten, verdickt sich die flüssige Masse nach und nach, es lagert sich eine weisse körnige Substanz ab, und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einer Masse von der Consistenz des geronnenen Baumöles. Falls nicht alles Naphthalin jene Einwirkung erlitten hätte, müsste man das Gefäss, worin man den Versuch unternimmt, gelind erwärmen, um dessen Inhalt von Neuem zu schmelzen, und mit dem Einleiten des Chlors fortfahren.

Nach beendigter Einwirkung besteht das Product aus zwei neuen Zusammensetzungen, wovon die eine fast weiss und körnig, die andere ölig und schwach gelb gefärbt ist, und eine gewisse Menge von der erstern in Auflösung zurückhält.

Um die feste Verbindung, welche ich in der Folge festes Chlorür nennen werde, zu reinigen, bringt man das Gemisch in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre, giesst das vier- bis fünffache Volum Aether darauf und schüttelt das Ganze schnell um. Der Aether löst das ölige Chlorür leicht auf, während er auf das feste Chlorür kaum einwirkt; letzteres setzt sich nach einigen Secunden ab. Man giesst den aufschwimmenden Aether ab und wiederholt dieselbe Operation mit frischem Aether drei- bis viermal, endlich schüttet man das Ganze auf ein Filter, wäscht mit etwas Aether nach und presst es zwischen Fliesspapier aus.

Das also bereitete Chlorür braucht nur noch getrocknet oder geschmolzen zu werden, um vollkommen rein zu seyn.

Als ich in einer frühern Abhandlung von der Bereitung des Naphthalins durch Einwirkung des Chlors auf Theer sprach, bemerkte ich, dass wenn man das Einleiten von Chlorgas zu lange fortsetzt, das Naphthalin seinerseits eine Zersetzung erleidet und in ein neues Product umgewandelt wird, welches eben dasjenige ist, von dem hier die Rede. Dieses Verfahren ist dann gut anzuwenden, wenn

Digitized by Google

man gleichzeitig aus dem Theere noch andere Stoffe ausziehen will, welche ich später werde kennen lehren.

Ich habe kein Mittel auffinden können, um das ölige Chlorür frei von festem zu erhalten. Das von mir untersuchte wurde auf folgende Weise dargestellt.

Nachdem ich die ätherischen Flüssigkeiten vermischt hatte, destillirte ich den grössten Theil des Aethers davon ab und setzte den Rückstand einer Kälte von — 10° aus. Dieses Erkalten muss sehr lange fortgesetzt werden, indem oft bei — 10° nach einer Stunde noch kein festes Chlorür niedergefallen ist, während es nach ein- oder zweitägiger Ruhe bei + 5° oder + 10° herauskrystallisirt. Auch ist es nöthig etwas Aether zurückzulassen, um dem Oel etwas mehr Flüssigkeit zu verleihen und die Krystallisation des festen Chlorürs zu erleichtern. Zuletzt habe ich das ölige Chlorür mittelst einer Pipette herausgenommen und dasselbe, Behufs der Entfernung des Aethers, gelind erwärmt.

Wiewohl das ölige Chlorür bei der Einwirkung des Chlors zuerst erzeugt wird, so will ich doch vorher die Eigenschaften des festen Chlorürs beschreiben, da es durch seine Beimengung die Eigenschaften des erstern nothwendigerweise modificirt.

Festes Chlornaphthalin.

Je nach der Art seiner Bereitung erscheint das feste Chlornaphthalin in Form eines weissen, krystallinischen, etwas glänzenden Pulvers, oder durchsichtiger, rhomboëdrischer Blätter von Glasglanz. Um es in dieser letzten Form zu erhalten, übergiesst man es in einem starken, wohlverschliessbaren gläsernen Ballon mit dem 30 bis 40 fachen Volum Aether, erwärmt dann das Ganze im Sandbade bis zum Siedpuncte des Aethers und lässt, sobald die Auflösung vollendet, dieselbe im Sandbad erkalten. Man erhält schöne durchsichtige Krystalle in Gestalt von rhomboëdrischen Blättern. Da ich nur mit einer kleinen Quantität operirte, so war die Dicke der erhaltenen Krystalle zu gering, um die Winkel messen zu können. Unter dem Mikroskope beobachtet, schienen sie mir dem klinorhombischen System anzugehören. Die ebenen Winkeln der Basis betragen ungefähr 105 und

Digitized by Google

75°. Was die Neigung dieser letzteren gegen die Flächen des Prisma's anlangt, so konnte ich mich in der That nur mit Mühe überzeugen, dass eine solche vorhanden sey. Die meisten dieser Krystalle haben abgestumpfte Ecken; sie sind sehr zerbrechlich und lassen sich nach Art der Harze zu Pulver reiben.

Dieses Chlorür schmilzt ungefähr bei 160° C und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; treibt man die Erhitzung höher, so kommt es ins Sieden und zersetzt sich; es entwickeln sich Dämpfe von Salzsäure, man erhält ein neues schmelzbares, unkrystallisirbares Product und am Boden der Retorte bleibt eine aufgeschwellte kohlige Masse zurück. In einem Gasstrom oder in einer geneigten, an beiden Enden offenen Röhre erhitzt, verflüchtigt es sich ohne Zersetzung.

Es ist unlöslich in Wasser. Es besitzt einen starken, eigenthümlichen Geruch. Siedender Alkohol löst nur eine sehr geringe Menge auf, welche beim Erkalten sich in Gestalt von kleinen Blättchen ausscheidet; im Aether ist es löslicher, besonders in der Wärme. An der Luft erleidet es keine Veränderung; tränkt man Papier damit und zündet dieses hierauf an, so brennt das Chlorür gleichzeitig mit einer dicken, russenden, an den Rändern grün gefärbten Flamme; für sich allein vermag es nicht zu brennen, selbst nicht in Dampfform.

Chlor, Brom, Iod sind ohne Wirkung darauf.

Kalium zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur oder bei geringer Erwärmung mit einer kleinen Explosion und Lichtentwickelung; es entsteht Chlorkalium und es setzt sich eine grosse Menge Kohle ab. Stellt man den Versuch in einer kleinen Glasröhre an, so entwickelt sich ein Gas, welches mit grüner Flamme brennt.

Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung; bei fortgesetztem Sieden damit wird es zerlegt.

Salpetersäure greift es nur bei lange Zeit unterhaltenem Sieden an und verwandelt es in kleine gelbliche Krystalle.

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak sind ohne Wirkung. Kali scheint in der Kälte keine Veränderung hervorzubringen, beim Sieden verwandelt es dasselbe in ein neues krystallisirbares Product und es entsteht Chlorkalium.

Nach der Analyse des Herrn *Dumas*, von welcher die neuen von mir erhaltenen Resultate nur um 0,6 Proc. Wasserstoff weniger abweichen, ist dieses Chlorür zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	44,69
Wasserstoff	3,12
Chlor	52,19
	100,00

Ich habe die Analyse wiederholt, da die Entwickelung von Chlorwasserstoff, welche während der Einwirkung des Chlors auf das Naphthalin Statt findet, bei Herrn *Dumas* einigen Zweifel gegen die Richtigkeit der von ihm gegebenen Formel erregt hatte. Weil aber der Wasserstoffgehalt der Verbindung sehr gering ist, so habe ich meine ganze Aufmerksamkeit auf die Wägung des Wassers gerichtet.

Ich bin nach der Methode des Herrn *Liebig* verfahren; zuerst habe ich die Röhre erwärmt, und dann durch Ansaugen, mit Hülfe eines schicklichen Apparats, einen Strom trockener Luft hindurch geleitet. Gleichzeitig habe ich in einem verschlossenen Tiegel ein Gemeng aus Kupferoxyd und Kupfer geglüht, dann, während es noch warm war, das noch nicht erkaltete, offene Ende der Glasröhre hineingetaucht, durch Neigung des Tiegels so viel von dem Gemenge hineingebracht, dass es eine Schicht von zwei Zoll Höhe am Boden der Röhre bildete, und endlich auf diese Oxydschicht ein Bruchstück eines Glasstabes gelegt; andererseits habe ich, nach Wägung des festen Chlorürs, eine Blase von sehr dünnem Glas in die Röhre gebracht und in verticaler Richtung auf das Glasstück fallen lassen; die Blase zersprengte und das Chlorür verbreitete sich auf der Oxydschicht. Ich habe mich der Glasblase deshalb bedient, damit sich das in der warmen Röhre schmel-

Digitized by Google

zende Chlorür nicht am oberen Theile derselbe anhängen konnte. Ich habe nun das Chlorür mit warmem Kupferoxyd überdeckt, indem ich dabei dasselbe Manoeuvre, wie eben beschrieben, befolgte, dann die Röhre mit den übrigen, zuvor in Bereitschaft gesetzten, Theilen des Apparates verbunden, und bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Die Röhre muss aus sehr dickem, grünem Glase gefertigt und mit einem Metallblech umwickelt werden, nach der von Herrn *Dumas* angenommenen Methode. Die Resultate dieser Analyse waren folgende:

Angewandte Substanz	0,500 Grm.
Kohlensäure	0,816 –
Wasser	0,112 –

Diess giebt:

			berechnet.
Kohlenstoff	45,1	5 MG.	45,8
Wasserstoff	2,5	3 –	2,2
Chlor	52,4	2 –	52,5
	100,0		100,00

Nach der Formel $C^5 H^3 + Cl$ wird der Vorgang bei der Bildung dieser Zusammensetzung darin bestehen, dass 1 Vol. Naphthalin $C^5 H^4$ sich durch Einwirkung von 3 Vol. Chlor in ein eigenthümliches Chlorür $C^5 H^3 + Cl$ verwandeln und 2 Vol. Chlorwasserstoff sich entwickeln.

Ich werde indess sogleich zeigen, dass die Reaction keinesweges so einfach ist, indem zu gleicher Zeit ein zweites öliges Product erzeugt wird, zu dessen Beschreibung ich sogleich übergehen will.

Oeliges Chlornaphthalin.

Dieses Chlorür bietet, so wie ich es erhielt, das Ansehen eines schwach gelb gefärbten Oeles dar, von grösserer Dichtigkeit als Wasser und einem dem des vorherbeschriebenen Chlorürs ähnlichen Geruch. Es ist unlöslich im Wasser, sehr löslich in Alkohol, vom Aether wird es in jedem Verhältniss aufgenommen.

Seine übrigen Eigenschaften lassen sich nur annähernd bestimmen, da sie durch die Gegenwart von festem Chlorür modificirt sind.

Digitized by Google

Ich halte es für flüchtig ohne Zersetzung, wenigstens schreibe ich den geringen kohligen Rückstand und die Entwickelung von Salzsäure, welche man bei der Destillation bemerkt, dem darin enthaltenen festen Chlorür zu; denn das Destillat ist ein Oel von denselben Eigenschaften wie das ölige Chlorür und setzt bei — 10° eine krystallinische Substanz ab, welche mit der des festem Chlorürs identisch ist.

An der Luft vermag es nicht für sich allein zu brennen; es muss mit einem verbrennlichen Körper, Holz oder Papier, vermischt seyn. Die Flamme ist an den Rändern grün gefärbt und russend.

Chlor wirkt darauf in der weiter unten angegebenen Weise. Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe kleberige Substanz. Kalium scheint es nicht zu verändern, selbst nicht in der Siedehitze; denn es bleibt stets eine ölige Substanz zurück, und das gebildete Kaliumchlorid kann der Gegenwart von festem Chlorür zugeschrieben werden. Kali scheint ebenfalls ohne Wirkung zu seyn; die Krystalle, welche sich nach einigen Tagen zeigen, rühren gleichfalls von der Zersetzung des festen Chlorürs her.

Ich habe dieses Product mit Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei dem vorhergehenden, analysirt; auch habe ich zu diesem Behuf ein Chlorür angewandt, welches ohne Beihülfe von Aether und Wasser bereitet worden war, um jeden Irrthum zu vermeiden, welcher von der Gegenwart dieser fremden Körper herrühren könnte. Nach geschehener Einwirkung des Chlors auf das Naphthalin wurde das ölige Chlorür mittelst einer Pipette abgenommen und zu dessen Analyse geschritten, ohne vorher die darin aufgelöste ziemlich beträchtliche Menge festen Chlorürs davon zu trennen. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

Angewandte Substanz	0,623 Grm.
Kohlensäure	1,254 -
Wasser	0,185 -

Digitized by Google

Diess giebt:

		berechnet
Kohlenstoff	0,34673	45 MG.
Wasserstoff	0,02053	34 -
Chlor	0,25574	11 -
	0,62300	

Es ergiebt sich hieraus, dass dieses ölige Chlorür betrachtet werden kann als ein Gemisch aus

$$7\,(C^5\,H^4 + Cl) + 2\,(C^5\,H^3 + Cl).$$

$C^5\,H^4 + Cl$ wäre die Formel des für rein betrachteten öligen Chlorürs, oder des wahren Chlornaphthalins, welches, entsprechend dem Oele der holländischen Chemiker, aus gleichen Volumen Chlor und Naphthalin gebildet seyn und dem zu Folge in 100 Theilen enthalten würde:

Kohlenstoff	60,9
Wasserstoff	3,9
Chlor	35,2
	100,0

Aus diesen Analysen schien also hervorzugehen, dass ein Theil des Naphthalins sich ohne Zersetzung mit dem Chlor verbindet, während ein anderer Theil eine Zersetzung erleidet, deren Producte sich ebenfalls mit Chlor vereinigen. Weil mir diese doppelte Reaction wenig wahrscheinlich erschien, so habe ich diesen Gegenstand noch auf eine andere Weise untersucht.

Da ich bemerkt hatte, dass je länger man die Einwirkung des Chlors unterhält, desto mehr festes Chlorür erhalten werde, so glaubte ich dass letzteres aus der Reaction auf das ölige Chlorür hervorgehe. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, habe ich öliges Chlorür so gut wie möglich gereinigt und dann eine lange Zeit hindurch einen Strom von Chlorgas hindurch geleitet. Die Einwirkung geht nur schwierig vor sich, sey es nun wegen der Zähigkeit des Oels, oder wegen der geringen Neigung des Chlors dasselbe zu zersetzen. Ich unterbrach die Operation, sobald das Oel sehr dick geworden war, und überliess es nun sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, nachdem ich etwas Aether

Digitized by Google

hinzugefügt hatte, um es flüssiger zu machen. Nach Verlauf eines Tages, war die Flüssigkeit zu einer Masse erstarrt und ich konnte leicht die Hälfte seines Gewichts an festem Chlorür davon trennen.

Anderseits liess ich Chlor auf 4 Grm. Naphthalin, welches sich in einem vorher gewogenen kleinen Ballon befand, einwirken. Sobald das Naphthalin in eine zum Theile feste, zum Theile flüssige Substanz verwandelt war, wog ich den Ballon, er hatte 7,5 Grm. an Gewicht zugenommen. Ich setzte die Einwirkung des Chlors fort und bestimmte nach Verlauf eines Tages, wo die Substanz zum grössten Theile fest geworden war, das Gewicht von Neuem, es betrug jetzt 8,5 Gr.

Das erste Gewicht von 7,5 würde ungefähr einem Gemeng aus gleichen Atomen öligen und festen Chlorürs entsprechen.

Das zweite Gewicht 8,5 würde ein Gemenge von 4 At. festen Chlorürs mit 1 At. öligen Chlorürs darstellen. Mit Hülfe dieser Versuche liesse sich nun die Bildung dieser beiden Producte erklären.

1 Vol. Naphthalin $C^5 H^4$ würde durch Verbindung mit 1 Vol. Chlor das wahre Chlornaphthalin $C^5 H^4 + Cl$ erzeugen. Behandelte man nun dieses mit 2 Vol. Chlor, so würde es eine Zersetzung erleiden und folgende Resultate liefern:

$$Cl^2 + (C^5 H^4 + Cl) = (C^5 H^3 + Cl) + HCl$$

d. h. es würde ein festes Chlorür eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs entstehen und Salzsäure sich entwickeln.

Herr *Dumas* hat durch Behandlung des Kohlenwasserstoffes des künstlichen Terpenthinölkamphers ähnliche Resultate erhalten. Die einen und die andern entsprechen dem bekannten Verhalten des Oeles der holländischen Chemiker, welches anfangs aus gleichen Vol. Chlor und ölbildendem Gase gebildet, dann unter dem Einfluss eines Chlorüberschusses eine Modification erleidet.

Ich schmeichele mich nicht diesen schwierigen Gegenstand aufgeklärt zu haben, doch glaube ich das, durch die

Digitized by Google

Analogie angedeutete, Daseyn einer aus gleichen Volumen Chlor und Naphthalin bestehenden Verbindung wahrscheinlich gemacht zu haben. Vielleicht gelingt es einem andern Chemiker sie rein zu erhalten *).

---

3. *Zusammenstellung neuerer Erfahrungen über Elementarzusammensetzung und chemische Constitution verschiedener organischer Verbindungen,*

von

Ad. Duflos.

1. *Kreosot.*

In dem neuesten Hefte der *Ann. der Pharm.* Bd. VI. Hft. 2. S. 208—209 findet sich ein gedrängter Auszug von *Reichenbach's* Abhandlung über das Kreosot von *Liebig*, welcher sich mit folgenden bemerkenswerthen Worten schliesst:

„Herr *G. M. R. Ritgen* hat gemeinschaftlich mit Herrn Dr. *Trapp* auch in dem hiesigen chirurgischen Klinikum Versuche angestellt, nach welchen Einspritzungen von Kreosotwasser eine ausgezeichnet günstige Wirkung bei Caries u. s. w. zur Folge hatten. Diese Versuche wird Herr Dr. *Trapp* näher auseinandersetzen. In medicinischer Hinsicht ist also das Kreosot von grosser Wichtigkeit und es wäre nur zu wünschen, dass seine Darstellungs-Methode von dem Entdecker vereinfacht werden möge."

„Herr Dr. *Reichenbach* hat mir zum Behufe einer Elementaranalyse, eine gewisse Quantität Kreosot zugesandt. Es war vollkommen farblos, durchsichtig; nachdem es einige Monate gestanden hatte, nahm es einen schwachen Stich ins Gelbe an. Aufs sorgfältigste von allen

*) Dass durch diese Arbeit *Laurent's*, welche in der That gar viel zu wünschen übrig lässt, nichts entschieden wird über die noch schwebenden, das Naphthalin betreffenden Fragen, bedarf keiner Erläuterungen; dennoch sind die erhaltenen Resultate nicht ohne Interesse und erweitern einen Kreis von Erscheinungen, welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker gegenwärtig mit Recht im hohen Grade beschäftigt. *D. H.*

Digitized by Google

fremden organischen Substanzen gereinigt, gelang es Herrn Dr. *Reichenbach* aber nicht, es völlig frei von Wasser darzustellen; aus diesem Grunde lässt sich aus den Zahlen der Analyse keine Formel entwickeln. Die Analyse selbst hat auf meine Veranlassung Herr *Ettling*, bekannt durch seine Versuche über das Bienenwachs und seine Analyse der Baldriansäure, ausgeführt. Es wurde erhalten bei der Verbrennung von

0,520	Kreosot	1,421	Kohlensäure	und	0,364 Wasser
0,429	—	1,191	—	—	0,301 —

„Diess giebt auf 100 Th. berechnet

I.		II.	
75,561	—	76,757	Kohlenstoff
7,778	—	7,780	Wasserstoff
16,661	—	15,463	Sauerstoff.

„Auf diese Zahlen scheint am besten die folgende Formel zu passen: $C^7 H^9 O$; sie giebt in 100 Theilen

77,42 Kohlenstoff
8,12 Wasserstoff
14,46 Sauerstoff.

„Das analysirte Kreosot würde darnach noch 3 p. c. Wasser beigemischt enthalten haben; der Analyse entsprechend ist die Formel $C^{15} H^{25} O^4$."

---

2. *Citronsäure.*

Auf besondere Veranlassung hat *Berzelius**) die Analyse der an Bleioxyd gebundenen Citronsäure wiederholt und seine frühere Angabe, dass dieselbe aus gleichen Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, bestätigt gefunden; bei dieser Gelegenheit hat er auch mehrere Versuche über die Verbindungen dieser Säure mit Wasser und einigen basischen Oxyden angestellt, welche zu folgenden interessanten und eigenthümlichen Resultaten geführt haben.

Wenn eine bei 100° gesättigte Auflösung von Citronsäure in Wasser während des Erkaltens krystallisirt, so

*) *Poggendorff's* Ann. XXVII. S. 281. Vgl. auch *Ann. der Pharmac.* B. V. S. 129 u. ff.

Digitized by Google

erhält man Krystalle, welche, genau wie *L. Gmelin* in seinem Handbuch angiebt, bei + 100° kein Wasser verlieren und bei einer etwas höhern Temperatur zu einem wasserhellen Liquidum schmelzen, an Gewicht dabei nicht verlieren und nach dem Erkalten eine vollkommen durchsichtige Masse darstellen. Diese Krystalle sind die vorher unbekannte Verbindung $\dot{H}\,\overline{C}$, worin der Sauerstoff des Wassers sich zu dem der Säure wie 1 : 4 verhält. Lässt man dann die Mutterlauge freiwillig verdampfen, so schiessen die gewöhnlichen schönen Krystalle daraus an, in welchen der Sauerstoff des Wassers sich zu dem der Säure wie 1 : 3 verhält $= 3\,\overline{C} + 4\,\dot{H}$, und welche bei + 50° verwittern und die Hälfte ihres Wassers = 8,5 Proc. verlieren.

Mit *Natron* bildet die Citronsäure ein vollkommen neutrales Salz, worin sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure = 1 : 4 verhält. Es krystallisirt langsam aus einer sehr concentrirten Auflösung, welche dem freiwilligen Verdampfen überlassen wird. Es ist an der Luft unveränderlich und löst sich nur langsam in Wasser auf. In einem trockenen Luftstrome bei 100° erhitzt, verliert es 17½ Procent = 2½ MG. Krystallwasser, welcher Verlust sich bei 110° nicht vermehrt. Das rückständige Salz ist ganz vollkommen nach der Formel $Na\,\overline{C} + \dot{H}$ zusammengesetzt; es verträgt eine Hitze von 200°, ohne dadurch gebräunt oder brenzlich zu werden, verliert aber dabei noch 12,3 Proc. von seinem Gewichte. Es enthält aber nach der Formel nur 9,114 Proc. Wasser und hat also ⅓ Atom Wasser mehr gegeben, als es enthielt. Es löst sich dann ohne Farbe und Geruch im Wasser, und wiegt nach dem Eintrocknen bei 100° wieder genau 100. Diesem ähnlich verhält sich das neutrale Barytsalz $\dot{Ba}\,\overline{C} + 2\,\dot{H}$, welches bei 100° seinen ganzen Wassergehalt abgiebt und dann noch, wenn es über 150° erhitzt wird, am besten bei 190°, einen ½ At. Wasser entsprechenden Gewichtsverlust erleidet, unter den bezeichneten Umständen aber dieses Wasser ebenfalls wieder aufnimmt. „Dieses Verhalten", bemerkt *Berzelius*, „kann ich durchaus nicht erklären. Der Rückstand kann

Digitized by Google

keine einfache Verbindung seyn, weil der Wasserstoff und Sauerstoff darin, mit dem Natron verglichen, Brüche von Atomen geben. Es müssen dabei wenigstens zwei Verbindungen entstehen, und diese, wenn Wasser hinzukommt, sich wieder in ein citronsaures Salz verwandeln, indem sie Wasser zerlegen und seine Bestandtheile binden. Etwas Aehnliches möchte wohl auch mit *Braconnot's* isomerischer Weinsäure stattfinden, von der es gar nicht erwiesen, dass sie mit der Weinsäure isomerisch ist, sondern nur, dass sie in Berührung mit Wasser sich in Weinsäure verwandeln kann. Auch das $\frac{1}{3}$ Atom Krystallwasser des Natronsalzes ist eine sehr sonderbare Ausnahme."

Anderthalbcitronsaures Natron wird erhalten, wenn man das Gewicht von 1 At. neutralen citronsauren Natrons mit dem Gewichte von $\frac{1}{2}$ At. gewässerter Citronsäure vermischt und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlässt. Es schiesst fast durch seine ganze Masse in zarten prismatischen Krystallen an, welche sich an der Luft nicht verändern. Doppeltcitronsaures Natron erhält man durch Verdampfen einer Auflösung von 1 At. neutralem Salz und 1 At. Citronsäure als eine gummiähnliche Masse, worin sich Krystallisationspuncte bilden, welche heranwachsen, bis das Ganze zu einem an der Luft unveränderlichen Salz angeschossen ist.

Das *Kali* bildet ähnliche Salze wie das Natron.

Die Salze des *Lithions*, sowohl das neutrale als die sauren, konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Wird eine Auflösung von citronsaurem Natron mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, so fällt *citronsaurer Kalk* nieder, welcher sich in einem Ueberschusse, sowohl des citronsauren Natrons, als auch des Chlorcalciums wieder auflöst. Am besten ist es, die Salze in dem zu ihrer gegenseitigen Zersetzung erforderlichen Verhältnisse zu vermischen, jedoch das Kalksalz in geringem Ueberschusse zu nehmen. Das gefällte Salz enthält ein At. chemisch gebundenen Wassers, $\dot{C}a\,\overline{C} + \dot{H}$, welches es beim Trocknen in einem 100° warmen trockenen Luftstrome verliert.

Digitized by Google

Löst man neutralen citronsauren Kalk bis zur Sättigung in verdünnter siedendheisser Citronsäure und verdunstet die Flüssigkeit, so setzen sich nach hinreichender Concentration blätterige Krystalle eines sauren Salzes ab, welches ein *Sesquicitrat* zu seyn scheint und durch Wasser zersetzt wird. Es wird nämlich ein saures Salz von ungewöhnlicher Zusammensetzung abgeschieden, in welchem der Sauerstoff der Säure sich zum Sauerstoffe der Base wie 5 : 1 verhält; dabei enthält es noch ein Atom Wasser. Ausser diesen beiden sauren Salzen liefert der Kalk mit Citronsäure noch ein anderes in Wasser leicht lösliches saures Salz, wahrscheinlich ein *Bicitrat*, welches zu einer gummiartigen Masse eintrocknet und zuletzt krystallinisch wird. Noch eines basischen Kalksalzes gedenkt *Liebig*, welches von *J. Gay-Lussac* dargestellt worden ist und der Formel $\dot{Ca}^4\ \bar{C}^3 + 2\ \dot{H}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Mit dem *Baryte* stellte *Berzelius*, ausser dem bereits erwähnten neutralen Salze, noch zwei saure Salze dar, ein in Wasser schwerlösliches, in seiner Zusammensetzung dem anomalen Kalksalz entsprechendes, und ein in Wasser leichtlösliches, nicht krystallisirbares Salz, wahrscheinlich ein Bicitrat.

Beim Vermischen einer Auflösung von neutralem salpetersauren Bleioxyde mit einer Lösung von neutralem citronsauren Natron fällt *neutrales citronsaures Bleioxyd* nieder, welches sich aber nicht rein erhalten lässt, weil es beim Auswaschen des Niederschlags allmälig zersetzt wird, indem eine schwache Lösung eines sauren Salzes fortgeht und ein immer basischer werdendes Salz zurückbleibt. Löst man citronsaures Bleioxyd bis zur Sättigung in sehr verdünnter siedendheisser Salpetersäure auf und lässt erkalten, so schiesst ein saures Salz an, welches durch Trocknen bei 120° nichts an Gewicht verliert, durch Waschen mit Wasser allmälig zersetzt, von ätzendem Ammoniak aber leicht und ohne Trübung aufgelöst wird. Es ist so zusammengesetzt, dass darin die Säure 6 mal so viel und

Digitized by Google

das Wasser eben so viel Sauerstoff als das Bleioxyd enthält, also $\dot{P}b^2\ \overline{C}^3 + 2\dot{H}$. Ausserdem hat *Berzelius* noch zwei basische Salze untersucht, deren Zusammensetzung den Formeln $\dot{P}b^4\ \overline{C}^3$ und $\dot{P}b^2\ \overline{C}$ entsprechen.

J. Gay-Lussac hat ein basisches *citronsaures Kupfersalz* untersucht, welches entsteht, wenn Citronsäure mit essigsaurem Kupferoxyde vermischt, die klare Mischung bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit darin erhalten wird. Es entsteht ein körnig krystallinischer grüner Niederschlag, welcher der Formel $\dot{C}u^4\ \overline{C}^3 + 4\dot{H}$ entsprechend zusammengesetzt ist, im Wasserbade hellblau wird und die Hälfte Wasser verliert.

Derselbe Chemiker fand ferner, dass sich das *citronsaure Silberoxyd* unter allen Umständen von gleicher Zusammensetzung erhalten lässt, und dass sein Atomgewicht, sowie die Zusammensetzung der darin enthaltenen wasserfreien Citronsäure genau den Zahlen entspricht, welche *Berzelius* für diese Säure ausgemittelt hat.

1,000 Grm. citronsaures Silberoxyd lieferte 0,614 Metall
0,810 - — — — 0,510 —

Demnach geben 100 Salz im Mittel 62,15 Silber und enthalten 33,47 Proc. Säure.

1,000 Grm. citronsaures Silberoxyd lieferte ferner 0,512 Kohlensäure und 0,108 Wasser.

Diess giebt für 100 Theile Citronsäure

42,05 Kohlenstoff
3,57 Wasserstoff
54,38 Sauerstoff.

Das citronsaure Silberoxyd kann nicht ohne die grösste Vorsicht erhitzt werden; bei einer gewissen Temperatur entsteht eine Art von Verpuffung und der ganze Tiegel wird mit voluminosen leichten Flocken von metallischem Silber angefüllt, die bei weiterm Erhitzen zusammensintern.

---

3. *Brenzcitronsäure.*

Herr *Dumas* hat einige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Brenzcitronsäure angestellt, welche er

Digitized by Google

folgendermaassen beschreibt *). „Vor einigen Jahren lehrte Herr *Lassaigne* die Erzeugung dieser neuen Säure kennen, und machte gleichzeitig die Analyse, sowohl der Säure selbst, als auch einiger ihrer Salze, bekannt. Die erhaltenen Resultate standen mit der Theorie der chemischen Proportionen nicht in Uebereinstimmung, was theils daher rührte, dass Herr *Lassaigne* das Wasser, welches einige dieser Salze enthalten konnten, nicht mit in Rechnung gebracht hatte; theils daher, dass er bei der Elementaranalyse der Säure den damals so gewöhnlichen Irrthum beging, letzterer einen grössern Wasserstoffgehalt beizumessen, als sie wirklich enthielt. Da aber die pyrogenetischen Säuren im Allgemeinen wasserstoffarm sind, so bin ich immer der Meinung gewesen, dass diese Analyse einer Revision bedürfe."

„Diess war indess nicht der einzige Grund, welcher mich veranlasste, die Analyse der Brenzcitronsäure zu unternehmen; die Anomalie, welche die Citronsäure in Bezug auf die Wassermenge, welche sie nach dem Austrocknen zurückhält, darbietet, führte mich besonders darauf. Man konnte erwarten, dass die Untersuchung der Destillationsproducte dieser Säure einiges Licht auf dieses in der Geschichte der Säuren einzige Verhalten werfen würde."

„Ueberdiess ist es nicht minder beachtenswerth, dass bei der Destillation der Citronsäure das Ganze, so zu sagen, überdestillirt, und kaum ein leichter kohliger Rückstand zurückbleibt. Dieser Umstand deutet auf eine sehr einfache Reaction; wie sorgfältig man indess auch die Destillation leite, immer bleibt ein wenig Kohle zurück. Die reinste Citronsäure liefert solche, sie mag nun im luftleeren Raum, oder unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke destillirt werden."

„Das Ansehen des Destillationsproducts ist merkwürdig; eine ölähnliche Flüssigkeit begleitet das wässerige saure Liquidum, welches selbst einen beträchtlichen Theil des Products ausmacht. Jene ölige Flüssigkeit ist indessen nur von kurzer Dauer; sie wird bald durch die blose Wir-

*) *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LII. S. 295 ff.

Digitized by Google

kung des Wassers zerstört, und noch schneller unter dem Einflusse von Basen, an welche sie, wie an das Wasser, viel Brenzcitronsäure abtritt. Ueberhaupt findet man unter den flüssigen Producten der Destillation nur Brenzcitronsäure und Wasser, wenn man die Sättigung oder Reinigung der Säure in freier Luft vornimmt."

„Gleichwohl wird noch ein anderer Körper erzeugt, welcher der Aufmerksamkeit des Herrn *Lassaigne* entgangen ist; es ist eine flüchtige spirituöse Flüssigkeit, deren Geruch an den des Brenzessiggeists erinnert. Ohne Zweifel wird eine genaue Kenntniss dieser Flüssigkeit viel Licht auf die Reaction, welche die Bildung der Brenzcitronsäure und vielleicht aller übrigen Brenzsäuren veranlasst, werfen. Herr *Polydore Boulay*, der Entdecker derselben, wird sich damit beschäftigen, sobald es ihm der schwere Zufall, welcher bereits seit zwei Jahren die Chemie seiner nützlichen Wirksamkeit beraubt, erlauben wird."

„Die von mir analysirte Säure war durch Destillation vollkommen schwefelsäurefreier, schön krystallisirter Citronsäure erhalten worden. Die destillirte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, dann mit kohlensaurem Natron gesättigt und endlich durch Blutkohle entfärbt."

„Mit dieser Flüssigkeit wurde das zu analysirende Bleisalz bereitet, indem ich tropfenweise salpetersaures Bleioxyd in die heisse Flüssigkeit goss und dabei das brenzcitronsaure Natron vorwalten liess. Man erhält auf diese Weise das brenzcitronsaure Bleioxyd von etwas sandiger Beschaffenheit, und es kann leichter ausgewaschen werden, als das kalt bereitete, welches voluminoser ist und oft eine Art gelatinoses Magma darstellt."

„Das so erhaltene Bleisalz wurde anfangs durch Decantation, dann auf einem Filter gewaschen; es zeigte sich aber bald, dass es auflöslich sey, selbst in der Kälte, so dass das Auswaschwasser stets bleihaltig durchfliesst. Dieses Resultat blieb sich gleich, als das Salz zuerst getrocknet und dann ausgewaschen wurde. In der Kälte ist die Menge des aufgelösten Salzes geringe, siedendes Was-

Digitized by Google

ser nimmt aber mehr auf und lässt beim Erkalten Flocken niederfallen "

„Das Bleisalz wurde durch Schwefelsäure analysirt, nachdem es vorher im luftleeren Raum, in einem Oelbade, bis 180° C erhitzt worden war. Behufs der Analyse wurde das Salz in einer dünnen Platinschaale mit reiner Schwefelsäure befeuchtet, dann mittelst des Löthrohres die Flamme einer Weingeistlampe darüber geführt und dabei, in dem Maass als die Säure verdampfte, die Flamme verstärkt und genähert. Als die Masse trocken erschien, wurde die Schaale über der Lampe von unten bis zum Rothglühen erhitzt, dann gewogen, sobald das schwefelsaure Salz rein zu seyn schien, und endlich die Behandlung mit Schwefelsäure mit denselben Vorsichtsmaassregeln wiederholt. Gewöhnlich fand bei diesem zweiten Versuche keine Aenderung im Gewichte der Schaale Statt."

„0,500 brenzcitronsaures Bleioxyd lieferten 0,453 und 0,454 schwefelsaures Bleioxyd in zwei Analysen, welche mit einem Salz angestellt wurden, von dessen Reinheit man überzeugt zu seyn glaubte. Dasselbe Salz wurde im getrockneten Zustand abermals gewaschen und von Neuem analysirt. 0,500 dieses Salzes lieferten nun in zwei Versuchen 0,450 und 0,451 schwefelsaures Bleioxyd."

„Zu grössern Sicherheit wurde eine neue Menge Säure bereitet, diese in Bleisalz verwandelt, aus letzterm die Säure abgeschieden und damit von Neuem brenzcitronsaures Blei dargestellt. Bei diesen Versuchen wurde aber essigsaures Bleisalz angewandt, anstatt des salpetersauren, dessen man sich zu den vorhergehenden bedient hatte."

„0,500 wohl ausgewaschenen Salzes lieferten 0,4505 schwefelsaures Bleioxyd."

„Betrachtet man das brenzcitronsaure Bleioxyd als neutral, so ergeben sich, nach diesen drei letzteren Versuchen, für das Mischungsgewicht der Säure die Zahlen 711, 706 und 707. Da letzteres in allen Versuchen constant geblieben ist, so ist wohl kein Zweifel, dass man es als genau betrachten muss."

Digitized by Google

„Die Analyse des brenzcitronsauren Bleioxyds ist so leicht auszuführen, dass ich hier, was den Kohlenstoffgehalt anlangt, nur die Resultate der Analyse des letztern Salzes geben werde“

„1 Grm. dieses Salzes lieferte 0,119 Wasser und 0,661 Kohlensäure. Diess giebt für die Zusammensetzung der trockenen Säure:

		Berechnung nach	MG.	
Kohlenstoff	51,30	5 MG.	382,6	54,07
Wasserstoff	3,63	4 -	25,0	3,53
Sauerstoff	42,07	3 -	300,0	42,40
	100,00		707,6	100,00.“

„Dieser geringe Wasserstoffgehalt und die Schwierigkeit, die Zusammensetzung der Brenzcitronsäure an die der Citronsäure anzuknüpfen, haben mich veranlasst, noch verschiedene andere Versuche zur genauen Bestimmung des Wasserstoffgehalts in diesem Bleisalz anzustellen“

„In einem dieser Versuche wurden 2,207 brenzcitronsaures Bleisalz verbrannt, nachdem vorher die Röhre, welche das Gemeng enthielt, im luftleeren Raume, bei 115° C ausgetrocknet worden war. Die in gewöhnlicher Weise ausgeführte Verbrennung lieferte 0,248 Wasser. Diese Menge war zu gross, wegen des Wassergehaltes der Luft, welche zur Entleerung des Apparates gedient hatte. Durch einen vergleichenden Versuch wurde gefunden, dass die Luft 0,012 Wasser geliefert haben musste, was die von der Verbrennung der Säure herrührende Wassermenge auf 0,236 reducirt. Die Brenzcitronsäure muss demnach, ganz übereinstimmend mit der Rechnung, in 100 Theilen 3,52 Wasserstoff enthalten.“

„Um diese Art von Bestimmungen mit Schnelligkeit auszuführen, ist es hinreichend, eine mit Wasser angefüllte Flasche an den Apparat des Herrn *Liebig* anzufügen, wenn die Verbrennung vollendet ist, und die Luft auszuziehen, indem man das Wasser vermittelst eines Hahnes nach Willkür abfliessen lässt. Nach der ersten Wägung der Chlorcalciumröhre bringt man diese von Neuem mit der Flasche in Verbindung und wiederholt die Operation. Das

Digitized by Google

Uebergewicht, welches sie hierdurch erlangt, muss von dem durch die erste Wägung erhaltenen Gewicht abgezogen werden. Der Erfolg dieser Methode hängt einzig und allein von der Sorgfalt ab, welche ich anwende, um die Gemenge aus Kupferoxyd und der zu verbrennenden Substanz durch Beimischung von gerösteten Drehspänen sehr zu vertheilen, indem bei Anwendung reinen Kupferoxyds ein viel stärkeres Aussaugen nothwendig ist, als durch die in der Flasche enthaltene Wassersäule bewerkstelligt werden kann. In diesem Falle würde man sich ohne Zweifel des Quecksilbers bedienen können."

„Im Allgemeinen kann man sagen, dass, bei den gegenwärtig üblichen Vorsichtsmaassregeln, um die Beimengung hygrometrischen Wassers zu vermeiden, welche auch ohne Mitanwendung des luftleeren Raums ausreichen, der beobachtete Ueberschuss an Wasserstoff von dem hygrometrischen Wasser der Luft herrühre. Wirklich ist auch dieser Ueberschuss ziemlich constant, von welcher Qualität und Quantität auch die Substanzen seyn mögen, welche man der Analyse unterwirft; er kann nur mit dem hygrometrischen Zustande der Luft variiren, welcher selbst in den meisten Laboratorien kaum variirt."

„Uebrigens reicht dieser Wasserstoffüberschuss im Allgemeinen nicht hin, um die stöchiometrischen Verhältnisse zu stören, besonders wenn man Sorge trägt, den Wasserstoff um ungefähr 0,2 Proc. niederiger zu berechnen, als es die directe Analyse ergiebt."

„In dem oben analysirten neutralen Salze war die Brenzcitronsäure augenscheinlich trocken; um indess völlige Ueberzeugung davon zu erlangen, wurde noch ein anderes Salz analysirt, und zwar das zweifach-pyrocitronsaure Bleioxyd. Dieses Salz bildet sich leicht, wenn man die neutrale Verbindung in einem grossen Ueberschusse von Brenzcitronsäure auflöst und die auf eine passende Weise concentrirte Flüssigkeit krystallisiren lässt. Es sind kleine, schwach gelbliche Krystalle. Sie wurden mit Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln mittelst Schwefelsäure analysirt."

Digitized by Google

„0,600 lieferten 0,390 schwefelsaures Bleioxyd; 1394 Bleioxyd waren demnach mit 1522 Säure verbunden, folglich mit 2 At. Säure und 1 At. Wasser, welche zusammen 1527 betragen, eine Zahl, welche kaum von der vorhergehenden abweicht."

„Die Elementaranalyse dieses Salzes lieferte auf 0,852 Substanz 0,791 Kohlensäure und 0,172 Wasser; diess giebt für die Zusammensetzung der Säure, so wie sie in den Salz enthalten ist:

			Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	49,6	10 MG.	765,2	50,08
Wasserstoff	4,3	10 -	62,5	4,08
Sauerstoff	46,1	7 -	700,0	45,84
	100,0		1527,7	100,00

welche Resultate sehr gut mit dem MG. der, durch die vorhergehende Analyse angedeuteten, gewässerten Säure übereinstimmen."

„Um jeder Ungewissheit über den wahren Zustand des Wassers zu entgehen, wurde das Salz im luftleeren Raume bei 140° getrocknet."

„Es ergiebt sich aus dieser Analyse, dass dieses saure Salz als eine Verbindung eines At. wasserleeren neutralen brenzcitronsauren Bleioxydes mit einem At. gewässerter Säure dargestellt werden kann. Die wirkliche Formel der Brenzcitronsäure ist demnach $C^5 H^4 O^3$, wozu im Hydratzustande noch $\dot{H}$ kommt, wie diess mit den organischen Säuren gewöhnlich der Fall ist."

„Lässt sich nun aus dieser Zusammensetzung etwas in Bezug auf die Erzeugung der Brenzcitronsäure folgern? Es würde vorschnell seyn, dieses zu thun, so lange ein so wesentliches Product, wie ohne Zweifel die oben erwähnte geistige Flüssigkeit ist, noch nicht genau analysirt worden ist. Ich überlasse also Herrn *Boulay* die Sorge, diesen Gegenstand zu beendigen, welcher ihm gewissermassen angehört, da er der Entdecker der noch zu untersuchenden Substanz ist *)."

*) Nicht minder erforderlich zur Aufklärung des Vorganges bei der Bildung der Brenzcitronsäure, als die Analyse des oben

Digitized by Google

4. *Aepfelsäure.*

Herr Professor *Liebig* hat einige neue Versuche über die vortheilhafteste Bereitungsweise und die Elementarzusammensetzung der Aepfelsäure bekannt gemacht*), deren Hauptresultate wir im Nachfolgenden mittheilen wollen.

Zur Darstellung der Aepfelsäure scheint folgendes Verfahren am geeignetesten zu seyn:

---

erwähnten geistigen Productes, dürfte es auch seyn, zu erforschen, ob nicht bei der Destillation der Citronsäure, ausser der Brenzcitronsäure, noch andere saure Producte erzeugt werden, was sehr wahrscheinlich der Fall seyn dürfte. Aus der Abhandlung des Herrn *Dumas* lässt sich in dieser Beziehung nichts folgern; überhaupt möchte es Herrn *Dumas* zu nicht geringem Vorwurfe gereichen, dass er es vernachlässigt hat, die Säure, deren er sich zur Darstellung der von ihm untersuchten Salze bediente, zuvörderst rein und krystallisirt darzustellen, und zu jenem Behufe nur das rohe, mit kohlensaurem Natron gesättigte und durch Blutkohle entfärbte Destillat angewandt zu haben. Herr Dr. *Gruner*, welcher unlängst eine sehr ausführliche und interessante Untersuchung der Brenzweinsäure und ihrer Verbindungen bekannt gemacht hat (*Trommsdorff's* N. Journ. Bd. XXIV. S. 55 u. ff.), beobachtete bei der Destillation der Weinsäure einen viel verwickeltern Vorgang, als *Dumas* angeblich bei der Destillation der Citronsäure, wiewohl beide Säuren in der Zusammensetzung nur durch *einen* Atom Sauerstoff sich unterscheiden, welcher in der Weinsäure mehr, als in der Citronsäure enthalten ist. Herr Dr. *Gruner* fand ausserdem noch, dass die Producte der Destillation der Weinsäure sehr bedeutend variiren, je nachdem die Destillation langsam oder rasch eingeleitet worden ist; dasselbe dürfte wohl auch bei der Citronsäure der Fall seyn.

Die wasserleere, an Bleioxyd gebundene, Brenzweinsäure fand *Gruner* gemäss der Formel $C^4 H^6 O^4$ zusammengesetzt und ihr MG. = 743; sie enthält demnach 1 At. Sauerstoff mehr als die Essigsäure. Der Sauerstoff des Wassergehaltes der bei 100°C getrockneten Säure beträgt $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffgehaltes der Säure selbst. Durch Chlor wurde die Brenzweinsäure in Citronsäure verwandelt. In Betreff des anderweitigen chemischen Verhaltens dieser Säure und ihrer Verbindungen müssen wir auf die, an neuen und interessanten Thatsachen reiche, Originalabhandlung selbst verweisen. *D.*

*) *Ann. der Pharm.* B. V. S. 141.

Digitized by Google

Zu dem aufgekochten und filtrirten Vogelbeersafte setzt man so lang essigsaures Bleioxyd hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, und lässt diesen in der Flüssigkeit an einem mässig warmen Ort einige Stunden oder Tage lang stehen.

Während dieser Zeit verliert der Niederschlag seine käseartige Beschaffenheit und vereinigt sich zu einzelnen Krystallgruppen, welche mit einem schleimigen flockigen Niederschlag umgeben sind, der den Farbestoff des Saftes in Verbindung mit Bleioxyd enthält. Man muss diese schleimigen Flocken durch Schlämmen von dem krystallinischen Bodensatze trennen, was sehr leicht geschieht, indem der letztere sich seiner Schwere wegen sogleich bei dem Aufgiessen von Wasser zu Boden setzt.

Das so erhaltene krystallinische äpfelsaure Bleioxyd wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen zersetzt, ein Ueberschuss der letztern ist hierbei mehr nützlich als nachtheilig. Man filtrirt die saure Flüssigkeit von dem schwefelsauren Bleioxyd ab und theilt sie in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte wird vollständig mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, die andere Hälfte alsdann zugesetzt und das Ganze zur Krystallisation verdampft. Obgleich die Flüssigkeit ziemlich stark roth gefärbt ist, so gewinnt man daraus nichts destoweniger ziemlich reine Krystalle, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren ganz farblos erhält. Aus dem gereinigten sauren äpfelsauren Ammoniak erhält man reine Aepfelsäure, wenn man es in Wasser löst, mit essigsaurem Bleioxyde niederschlägt und das blendend weisse äpfelsaure Bleioxyd, nachdem es wohl ausgewaschen ist, mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt.

Zur Elementaranalyse der Aepfelsäure hat Herr Prof. *Liebig* das Silber- und das Zinksalz angewandt. Im Mittel von vier Analysen ergaben sich für die Zusammensetzung von 100 Theilen wasserfreier Säure folgende Resultate:

Kohlenstoff	41,47
Wasserstoff	3,51
Sauerstoff	55,02
	100,00

Digitized by Google

1,000 Grm. äpfelsaures Silberoxyd lieferten 0,620 Metall; 1,192 wasserfreies äpfelsaures Zinkoxyd lieferten 0,440 Zinkoxyd. Diess giebt für das Mischungsgewicht der Aepfelsäure die Zahlen 728 und 733.

Diese Verhältnisse entsprechen genau der Formel $C^4 H^4 O^4$, d. h., die Aepfelsäure hat die nämliche Zusammensetzung, wie die wasserfreie Citronsäure und ist mit derselben demnach *isomer*.

Wenn man äpfelsaure Salze mit Schwefelsäure erhitzt, so erhält man, wie aus Citronsäure unter denselben Umständen, Kohlenoxydgas und Essigsäure.

Durch Zusammenbringen von salpetersaurem Silber und saurem äpfelsauren Ammoniak erhält man *äpfelsaures Silberoxyd* als einen blendend weissen körnigen Niederschlag, welcher bei starkem Trocknen gelb wird. Trocken erhitzt, schmilzt es und zersetzt sich unter geringem Aufblähen und brenzlichem Geruch, es bleibt ganz weisses metallisches Silber, welches den Porcellantiegel in Form einer glänzenden, sehr adhärirenden Schicht überzieht. Vom kochenden Wasser wird es leicht gelöst, wie das citronsaure, allein man erhält aus der Auflösung des äpfelsauren Salzes beim Abkühlen keine Krystalle; die Flüssigkeit schwärzt sich und es fällt metallisches Silber nieder. Die Auflösung des citronsauren Silberoxydes giebt unter denselben Umständen concentrisch gruppirte Nadeln von weisser oder gelblich weisser Farbe. Beide Salze unterscheiden sich, wie man sieht, ungeachtet ihrer gleichen Zusammensetzung sehr wesentlich von einander.

Das krystallisirte *äpfelsaure Zinkoxyd* enthält drei At. Wasser, welche bei 100 bis 120° vollkommen entfernt werden.

Aepfelsaure Bittererde verwittert leicht an der Luft; die durchsichtigen Krystalle werden nach und nach undurchsichtig und weiss und verlieren, bei 100 bis 150° getrocknet, 29,5 bis 30 Procent Wasser. Das trockene Salz enthält aber noch ¼ Wasser mehr, welches selbst in kochender concentrirter Chlorcalciumlösung nicht ausgetrie-

Digitized by Google

ben und nur durch Verbrennung bestimmt werden konnte. Die Formel für das krystallisirte Salz ist $\dot{M}g\,\overline{M}\,\dot{H} + 4\,\dot{H}$.

Aepfelsaurer Baryt setzt sich beim Abdampfen der Auflösung als weisse nicht krystallinische Rinden daraus ab, die in kaltem und siedendem Wasser durchaus unlöslich sind, welche aber durch die kleinste Menge zugesetzter Salpetersäure schnell und leicht aufgelöst werden, ohne dass die Flüssigkeit nachher durch Ammoniak wieder gefällt wird. Er ist genau so wie das Silbersalz zusammengesetzt, und enthält in 100 Theilen 56,441 Baryt und 43,559 Säure.

Aus der Auflösung, die nach dem Absetzen des neutralen Salzes stark sauer reagirt, setzen sich beim weitern Abdampfen Häute von einem leicht löslichen sauer reagirenden Salz ab. Die Bildung eines basischen Salzes konnte *Liebig* nicht wahrnehmen.

(Beschluss folgt.)

Chrom.

1. *Ueber Verbindungen der Chromsäure mit Chlormetallen,*

von

E. Péligot *).

Der Verfasser lehrt eine neue Gattung bis dahin noch unbekannter saurer chromsaurer Salze kennen, in denen der Sauerstoff der Base durch Chlor ersetzt ist **). Um das Kaliumsalz dieser Gattung zu erhalten, hat man nur

*) Aus dem *Journ. de Pharm.* etc. (Jun. 1833. S. 301 ff.) im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos.*

**) Diese anomalen Salze schliessen sich den längst bekannten Verbindungen der Schwefelsäure mit verschiedenen Cyanmetallen an, stehen mithin keinesweges so isolirt da, als der Verfasser glaubt. Zudem erinnert der nachfolgende Aus-

Digitized by Google

nöthig, eine wässerige Lösung von saurem chromsauren Kali mit Salzsäure eine Zeitlang zu kochen und dann das Ganze erkalten zu lassen; beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in geraden Prismen mit rechtwinkeliger Basis, welche dieselbe Farbe wie das doppeltchromsaure Kali besitzen und nicht zerfliesslich sind. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie Chromchlorid.

Eine bestimmte Menge des krystallisirten und zwischen doppeltem Fliesspapier sorgfältig ausgetrockneten Salzes wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salpetersäure angesäuert, dann mit salpetersaurem Silber gefällt, das entstandene Chlorsilber gesammelt, wohl ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen.

Die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit schwefeliger Säure erwärmt, das entstandene Chromoxyd durch anhaltendes Kochen mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, dann auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und im Platintiegel geglüht. Das Gewicht ergab durch Berechnung die Menge der Chromsäure.

Die Menge des Kaliums wurde aus der Menge des schwefelsauren Kali's berechnet, welche nach Verdampfen der vom Chromoxyde getrennten Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes zurückblieb.

Diese Zerlegungsmethode ergab für die Zusammensetzung der Verbindung:

	in 100 Theilen.	Berechnung nach MG.		
Chromsäure	58,21	2 MG. =	1304	58,35
Chlor	19,41	1 MG. =	931	41,65
Kalium	22,38			
	100,00		2235	100,00

zug aus einer schon vor mehreren Monaten publicirten Abhandlung unseres berühmten *H. Rose* daran, dass schon vor Herrn *Péligot's* Entdeckungen eine, in der That sehr merkwürdige, flüchtige Verbindung von 2 At. Chromsäure mit 1 At. Chromchlorid bekannt war, welche ihm entgangen, weil er es nicht der Mühe für werth hielt, seine Untersuchungen weiter auszudehnen, in der Meinung, sie könnten nun kein Interesse mehr gewähren. *D.*

Digitized by Google

Die Wirkung des Wassers auf das zwiefach chromsaure Kaliumchlorid ist bemerkenswerth; bringt man nämlich Krystalle desselben mit Wasser in Berührung, so verlieren sie ihre rothe Farbe und Durchsichtigkeit, werden weiss und undurchsichtig, lösen sich auf und die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen Krystalle von zwiefach chromsaurem Kali.

Wendet man zur Auflösung der Krystalle anstatt des reinen Wassers solches an, welches man vorher mit einer angemessenen Menge Chlorwasserstoffsäure vermischt hat, so erhält man beim Verdampfen das zweifach chromsaure Chlorkalium unverändert wieder. Aus diesen Verhalten geht hervor, dass das Wasser durch letzteres Salz eine Zersetzung erleidet, welche aber durch die Gegenwart einer angemessenen Menge Salzsäure verhindert wird. Wendet man eine übermässige Menge Salzsäure an, so wird die Chromsäure in Chromchlorür verwandelt.

Ausser nach dem angegebenen Verfahren hat der Verfasser die in Rede stehende Verbindung noch durch Zusammenbringen von Chromchlorid und einer gesättigten wässerigen Lösung von Chlorkalium, ferner durch Vermischen von 2 MG. Chromsäure mit 1 MG. Chlorkalium, dessen Lösung mit Salzsäure angesäuert war, bereitet. Wendet man zur Bereitung des Salzes nach dem ersten Verfahren einfach chromsaures Kali an, anstatt des zweifachen, so sind die erhaltenen Krystalle mit Krystallen von Chlorkalium vermengt.

Ausser dem zwiefach chromsauren Chlorkalium hat Herr *Péligot* noch ähnliche Verbindungen der Chromsäure mit Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorammonium dargestellt Die drei ersteren dieser Verbindungen sind zerfliesslich, die vierte ist wenigstens viel löslicher, als die Kalium haltige Verbindung, so dass in der That die Löslichkeit dieser Salze, deren Zusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmen, von der Löslichkeit der, die Stelle der Base vertretenden, Chloride abzuhängen scheint.

Digitized by Google

Das zwiefach chromsaure Chlorammonium kommt im äussern Ansehen und in der Krystallform mit der Kaliumverbindung überein. Die Analyse ergab darin:

	gefunden	berechnet
Chromsäure	65,5	66,0
Chlorwasserstoffsäure	25,5	25,2
Ammoniak	10,8	10,8
	99,8	100,0

Mit Chlorbaryum und Chlorstrontium konnte der Verfasser keine Verbindungen hervorbringen, da die gesättigten Lösungen dieser Chloride durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen werden.

---

2. *Verbindungen des Chroms mit Fluor und Chlor.*

Herr Prof. *H. Rose**) hat das von *Unverdorben* entdeckte gasförmige *Chromfluorid* und das zuerst von *Berzelius* dargestellte rothe *Chromchlorid* analytisch untersucht. Die erste Verbindung stellte *Rose* durch Behandlung eines Gemengs aus Flussspath und doppeltchromsaurem Kali mit einem Uebermaasse von concentrirter Schwefelsäure dar. Es werden dabei viel Sauerstoffgas entwickelt und Chromoxydsalze gebildet.

Eine zweimalige Analyse ergab für die Zusammensetzung dieses Gases in 100 Theilen:

	I.	II.
Chrom	24,73	26,41
Fluor	75,27	73,59
	100,00	100,00.

„Die Untersuchung", sagt *Rose*, „ist von der Art, dass sie bei der grössten Sorgfalt nicht ein Resultat geben kann, welches der Wahrheit sehr nahe kommt. Aber offenbar ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass in der untersuchten gasförmigen Verbindung das Chrom zum Fluor nicht in dem Verhältnisse steht, wie der Berechnung nach

*) *Poggendorff's* Ann. Bd. XXVII. S. 566 u. ff.

Digitized by Google

in einem Chromfluorid, welches mit der Chromsäure analog zusammengesetzt wäre, denn ein solches würde in 100 enthalten:

Chrom	33,40
Fluor	66,60
	100,00.“

„Dahingegen kommt das Verhältniss, wie ich es gefunden habe, nahe einer berechneten Zusammensetzung von einer Verbindung, welche auf 1 At. Chrom nicht 3, sondern 5 Doppelatome von Fluor enthält. Diess enthält im Hundert:

Chrom	23,13
Fluor	76,87
	100,00.“

„Bedenkt man, dass bei der Auflösung des Chromfluorids in Wasser, mit dem Sauerstoffgas auch sehr leicht etwas Fluorwasserstoffgas entweichen kann, und gewiss entwichen ist, so wird man den Ueberschuss des Chroms gegen die Menge des Fluors wohl unbedenklich diesem Umstande zuschreiben können.“

„Wie soll aber die gasförmige Verbindung des Chroms mit dem Fluor betrachtet werden? Da die Auflösung derselben im Wasser Chromsäure und Fluorwasserstoff enthält, so kann sie bestehen aus einem Chromfluorid, welches der Chromsäure entspricht, chemisch verbunden mit 2 Doppelatomen Fluorwasserstoff; oder sie kann ein Chromfluorid seyn, welches mehr Fluor enthält als jenes, und dessen Ueberschuss von Fluor bei der Auflösung in Wasser Sauerstoff und Fluorwasserstoff bildet. Man könnte auch annehmen, dass, bei der Behandlung eines Gemenges von Flussspath und chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, ein der Chromsäure entsprechendes gasförmiges Chromfluorid, gemengt mit einer unbestimmten Menge von Fluorwasserstoffgas, sich entwickele.“

„Die letzte von diesen Ansichten“, fährt der Herr Verfasser fort, „ist die unwahrscheinlichste, weil zwei Versuche Resultate lieferten, die ziemlich mit einander

Digitized by Google

übereinstimmten, und weil ich immer einen sehr grossen Ueberschuss von zweifach chromsaurem Kali gegen eine sehr kleine Menge von Flussspath anwandte. Aus letzterm Grund ist es mir auch weniger wahrscheinlich, dass die Verbindung aus Chromfluorid mit zwei Doppelatomen Fluorwasserstoff bestehe. Sollte die Verbindung aber wirklich ein Chromfluorid seyn, welches auf ein Atom Chrom 5 Doppelatome Fluor enthielte, was sich nur entscheiden liesse, wenn es möglich wäre, das Gewicht der zur Analyse angewandten Menge der Verbindung zu bestimmen, so ist die Existenz einer ihm entsprechenden Verbindung des Chroms mit Sauerstoff, oder einer Ueberchromsäure, welche auf 1 At. Chrom 5 At. Sauerstoff enthält, sehr wahrscheinlich."

Das *rothe Chromchlorid*, welches Herr Professor *H. Rose* untersuchte, war durch Destillation von zweifach chromsaurem Kali mit Kochsalz und einem Ueberschusse von Schwefelsäure bereitet worden. Das sich bildende Wasser wird durch den Ueberschuss der Schwefelsäure zurückgehalten; erhitzt man aber die Retorte etwas länger, so wird auch dieses verflüchtigt, das Chromchlorid dadurch zersetzt und Bildung vom Chromchlorür in demselben veranlasst, indem durch die sich bildende Chlorwasserstoffsäure ein Theil der zugleich entstandenen Chromsäure zersetzt wird, wobei Chlor entweicht. Es ist indess sehr leicht, die Verbindung rein zu erhalten, wenn die zuerst übergegangene rothe Flüssigkeit getrennt wird von dem, was sich durch stärkere Erhitzung später entwickelt.

Eine zweimalige Analyse der Verbindung ergab:

	I.	II.
Chlor	45,60	45,59
Chrom	35,53	37,95
Verlust	18,87	16,46
	100,00	100,00

„Ausser diesem auffallenden Verluste", sagt Herr Professor *Rose* nach Darlegung dieser Resultate, „ist auch das Verhältniss zwischen Chlor und Chrom ein ganz anderes, als es in einer berechneten Zusammensetzung von ei-

Digitized by Google

nem Chromchlorid ist, das der Chromsäure entspricht. Diess würde im Hundert bestehen aus:

20,94	Chrom
79,06	Chlor
100,00	

während in der untersuchten Verbindung das Verhältniss von Chrom zu Chlor im Hundert ist:

43,79	Chrom
56,21	Chlor
100,00.	

„Da nach der Auflösung der Flüssigkeit in Wasser in demselben nur Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure ist, die Analyse aber einen weit grössern Chromgehalt angiebt, als der Berechnung nach im Chromchlorid ist, so muss ein Theil des Chroms als Chromsäure in der Verbindung schon enthalten seyn, und der bei den Analysen gefundene Verlust muss in Sauerstoff bestehen. Hiernach würde nach der ersten Analyse die rothe Flüssigkeit aus einer Verbindung von 2 At. Chromsäure und 1 At. Chromchlorid bestehen, welche der Berechnung nach im Hundert zusammengesetzt ist aus:

Chrom	35,38
Chlor	45,51
Sauerstoff	20,11
100,00.	

„Es ist diess das erste Beispiel einer Verbindung, in welcher die Chromsäure flüchtig ist, und das erste Beispiel einer flüchtigen Verbindung eines Oxydes mit einem Chlorid. Von Verbindungen ähnlicher Art, welche man nach der älteren chemischen Nomenclatur basisch salzsaure Salze nannte, lässt sich keine verflüchtigen."

Schlüsslich bemerkt der Herr Verfasser noch, dass er vergebens versucht habe durch Behandlung von selensauren Salzen mit Kochsalz und Schwefelsäure eine der untersuchten Chromverbindung ähnliche Selenverbindung hervorzubringen. Es wurde nur Chlor, Selenchlorid, welches der selenigen Säure entsprechend zusammengesetzt

Digitized by Google

war, und zuletzt eine ölartige Flüssigkeit erhalten, welche in grüngelblichen Dämpfen überdestillirte, und welche aus seleniger Säure und Schwefelsäure bestand. Eben so erfolglos waren die Versuche, durch Behandlung von Brom- und Iodkalium mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, dem Chromchlorid ähnliche Verbindungen von Chrom mit Brom oder Iod hervorzubringen. Im ersten Versuche wurde nur Brom, im zweiten nur Iod erhalten.

D.

Anhang.

Ueber die hessischen Schmelztiegel und Retorten,

vom

Geheim. Hofr. und Commenthur *Wurzer*
in *Marburg.*

Die hessischen Schmelztiegel u. s. w. sind schon sehr lang und allgemein bekannt. Man trifft sie eben sowohl auf dem Vorgebirge der guten Hoffnung, als auf Java und in allen grösseren Städten der englischen Besitzungen Hindostan's an. Nach Nord- und Süd-America werden sie alle Jahre in grosser Menge ausgeführt, und in ganz Europa dürften sie wohl schwerlich, selbst in kleinen Orten, wenn sich nur eine Apotheke oder ein Gold- oder Silberarbeiter darin findet, vermisst werden.

Diese Gefässe haben das mit allen Dingen gemein, dass sie nicht für alle Fälle passen. So werden sie von Substanzen, welche die Schmelzung sehr befördern, wie z. B. *Kali*, *Natron*, *Bleioxyd*, *salzsaures Silber* u. s. w. angegriffen und sogar endlich durchbohrt; wodurch denn *Kali* und *Natron*, wenn sie in ihnen geschmolzen werden, nothwendig verunreinigt werden müssen, was übrigens auch der Fall bei den *Porcellan*tiegeln ist.

Dafür verdienen sie nun aber auch wieder den Vorzug, z. B. vor den *Ypser* Tiegeln, beim Schmelzen salziger und anderer Substanzen, wobei sich diese erweichen und die geschmolzene Masse mit Graphit verunreinigen.

Die kostbaren (aber unentbehrlichen) *Platin*- und *Silber*tiegel passen bekanntlich ebenfalls nicht für *alle* Fälle. Die *silbernen* Tiegel schmelzen nur zu oft sehr leicht, zumal wenn *Aetzkali* zum Aufschliessen angewendet wird. Was die *Platin*tiegel betrifft, so lernen wir auch fast alle Jahre neue Gegenstände kennen, die ihnen bei der Anwendung Nachtheil bringen können.

Ausser dem Vortheile des sehr wohlfeilen Preises und der Anwendbarkeit der hessischen Schmelztiegel in unzähligen Fällen sind sie auch sehr *haltbar*, wenn man sie zweckmässig behandelt; sie müssen nämlich beim Gebrauche langsam angewärmt und nach der Operation ebenfalls langsam abgekühlt werden. Auch

Digitized by Google

dürfen sie nicht unmittelbar auf den Rost des Windofens, sondern auf ein Stück Ziegel gesetzt werden, um sie von allen Seiten *gleichmässiger* erhitzen zu können.

Vorzüglich gut sind jene hessischen *Tiegel* und *Retorten*, welche gleichmässig gebrannt sind, beim Anschlagen einen hellen Klang von sich geben und keine schwarzen Flecke haben.

Ich befand mich vor Kurzem in *Gross-Almerode*. Vielleicht ist es nicht uninteressant, das Nähere von der dermaligen Fabrication dieser nützlichen Geräthe zu erfahren.

Die hessischen Schmelztiegel und Retorten werden in *Gross-Almerode* (einer kleinen Stadt in der Provinz Niederhessen, 5 Stunden von Cassel) fabricirt, und ausserdem noch in einem ¼ Stunde davon entlegenen kleinen Dorfe, Namens *Epterode*.

Der Thon zu diesen Gefässen wird gegen Süden der Stadt, eine Viertelstunde weit davon entfernt, nach Bedürfniss gegraben, ohne dass irgend eine Abgabe dafür entrichtet wird, oder eine höhere Genehmigung oder Concession einzuholen erforderlich ist; nur dass, wie sich von selbst versteht, die Besitzer der Grundstücke ihre Einwilligung zum Einschlag auf ihr Eigenthum geben müssen und dann für die beschädigte Oberfläche eine Entschädigung erhalten. Da der Grund und Boden an jenem Orte von geringem Werth ist, so ist die dafür zu entrichtende Entschädigung wenig bedeutend.

In derselben Gegend, wo der Tiegel-Thon gegenwärtig gegraben wird, ist er von jeher gegraben worden. Nach keiner andern Richtung der Stadt wurde derselbe von gleich guter Eigenschaft angetroffen.

Der zur Anfertigung der Tiegel nöthige Sand wird von den rothen Sandsteinlagern, welche sich an dem, gegen Norden von der Stadt sich erhebenden, *schwarzen Berge* befinden, bei Regenwetter losgespült und in den von der Natur gebildeten oder von den Menschen eigends hierzu eingerichteten flachen Vertiefungen aufgefangen. Wenn es lange nicht (oder nicht hinreichend genug) geregnet hat, dann wird er an einigen anderen Stellen gegraben.

Der Absatz dieser Waare ist bedeutend und hat in der neuesten Zeit zugenommen, aber der Ertrag ist doch bei weitem nicht so gross, als ihn Herr *Beckmann* (in seiner *Anleitung zur Technologie*, 3. Aufl. S. 294) nämlich zu 60000 Rthlr. jährlich, angab. Er beträgt vielleicht ⅓ dieser Summe für *Gross-Almerode* und *Epterode* zugleich.

Das Verhältniss, wovon Herr *Beckmann* (a. a. O.) sprach, wonach kein Tiegelmacher an irgend jemanden, ausser an einem Hrn. *Ruelberg*, seine Waare verkaufen durfte, ist schon seit länger, als 40 Jahren aufgehoben. Gegenwärtig beschäftigen sich 4 Familien mit der Fabrication dieser Schmelztiegel, nämlich: *Joh. Heinr. Gundlach* u. Söhne, *Georg Göbel* u. Söhne, *Peter Göbel und Franz Gundlach u. Söhne.*

Kurfürst *Wilhelm der Erste* hat vor 43 Jahren den damaligen Fabricanten ein Privilegium ertheilt, wonach ihnen allein die Ausübung des fraglichen Gewerbes gestattet wurde, jedoch mit dem Zusatze: dass keiner von ihnen mehr als 2 seiner Söhne dieses Gewerbe lehren dürfe. Auch wurde es ihnen verboten, eine fremde Person in diesem Geschäfte zu unterrichten.

Digitized by Google

Joh. Heinr. Gundlach u. Söhne verfertigen die mehresten Waaren und setzen sie stets schnell ab.

Bekanntlich werden diese Tiegel und Retorten aus gutem Thon und Sand bereitet. Die Quantität des zugesetzten Sandes wird als ein Geheimniss von den Fabricanten bewahrt.

Ich habe den Thon sowohl, als den Sand einer chemischen Analyse unterworfen, welche ich aus der Werkstätte der Herren *Joh. Heinr. Gundlach u. Söhne* erhalten habe.

Der *Tiegelthon* bestand aus

Thonerde	65,4
Eisen und Mangan	1,2
Kalkerde	0,3
Kieselerde	10,1
Wasser	23,0
	100,0

Von Gips und Bittererde fand sich keine Spur. In den Thonlager sollen sich zuweilen hier und da, bald mehr bald weniger grosse, Stücke von Schwefelkies finden.

Der *Sand*, welcher zu dem Tiegelthone zugesetzt wird, enthielt:

Kieselerde	95,5
Eisen und Mangan	1,5
Thonerde	2,1
Kalkerde	0,8
Verlust	0,1
	100,0

Ich füge hier einen Preis-Courant bei, woraus sich der geringe Preis dieser Waaren *an Ort und Stelle* ergiebt.

Preis-Courant
eigener Fabrikwaaren
von
Joh. Heinr. Gundlach & *Söhne* in *Gross-Almerode*
unweit Hessen-Cassel.

Graue gute Schmelztiegel alle Sorten, dreikantige in Sätzen, wobei 3 und mehrere Stück in einem Satze sind.	Rthlr	Gr.	Pf.	Gewicht. Pfund.
a) *Dreikantige:*				
100 Satz kleine 3ter . . .	—	14	—	84
100 – kleine 5ter . . .	1	—	—	100
100 – grosse 5ter . . .	2	—	—	200
100 – – 6ter . . .	5	5	—	350
100 – – 8ter . . .	8	8	—	600
100 – – 10ter . . .	29	4	—	1200
100 – – 12ter . . .	83	8	—	2400

Digitized by Google

	Rthlr	Gr.	Pf.	Gewicht. Pfund.
1 Stück platte Deckel auf 3ter	—	—	1½	
1 Stück auf kleine 5ter	—	—	2	
1 Stück platte Deckel auf grosse 5ter	—	—	3	
1 Stück Deckel auf 6ter	—	—	4½	
1 Stück platte Deckel auf 8ter	—	—	8	
1 Stück Deckel auf 10ter	—	1	—	
1 Stück platte Deckel auf 12ter	—	1	6	4
Schlussdeckel auf dreikantige Tiegel:				
1 Stück auf 3ter 2 Pf. 1 St. auf kleine 5ter	—	—	3	
1 Stück auf grosse 5ter	—	—	4½	
1 Stück auf 6ter 7 Pf. 1 St. auf 8ter	—	—	9	
1 Stück auf 10ter	—	1	3	
1 Stück auf 12ter	—	1	9	
b) *Runde Tiegel mit einem Ausguss:*				
100 Satz Rothgiesser 7 im Satz	100	—	—	3400
100 – ½ Rothgiesser 6 –	50	—	—	2200
100 – Maass-Tiegel 5 –	25	—	—	1400
100 – ¼ Maass-Tiegel 4 –	16	16	—	800
100 – ⅛ Maass-Tiegel od. Schoppen 3 im Satz	8	8	—	400
100 – ⅛ Maass-Tiegel od. ½ Schopp. 2 –	4	4	—	200
1 Stück platte Deckel auf Rothgiesser	—	2	—	
1 Stück auf ½ Rothgiesser	—	1	6	
1 Stück platte Deckel auf Maasstiegel	—	1	—	
1 Stück ¼ Maass	—	—	9	
1 Stück platte Deckel auf Schoppen	—	—	6	
1 Stück auf ½ Schoppen	—	—	4	
1 Stück platte Deckel auf $\frac{1}{16}$ Maass-Tiegel	—	—	2½	
Deckel, wo der Schluss die Tiegel umschliesst:				
1 Stück auf Rothgiesser	—	2	3	
1 Stück auf ½ Rothgiesser	—	1	9	
1 Stück auf Maass-Tiegel 1¼ Gr. 1 St. auf ½ Maas	—	1	—	
1 – – ¼ Maass 9 Pf. 1 – – ⅛ –	—	—	6	
1 – – $\frac{1}{16}$ Maass	—	—	3	
Deckel, wo der Schluss inwendig ist, kosten eben so viel.				
100 Stück Kelchduten	1	8	—	50
100 – Kuppenduten	1	12	—	50
100 – Eisenduten	2	12	—	100
100 – Schlag- oder Ansiedescherben	—	16	—	25
100 – Treibscherben von 4 Zoll breit	2	12	—	60
1 – Retorte von 1 Maass Inhalt	—	6	—	5
1 – – – ½ – –	—	4	—	3
1 – – – ¼ – –	—	2	9	2
Die grösseren Retorten jedes Maass 6 Gr.				

Kolben oder Vorlagen eben so viel wie die Retorten.

Tubulatretorten, jedes Stück bis zu 1 Maas ½ Gr., die grösseren das Stück 1 Gr. mehr.

Untersätze zu Tiegeln kosten so viel wie die Schlussdeckel zu den runden Tiegeln.

Digitized by Google

Zur organischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper*,

vom

Dr. *Reichenbach.*

Vierzehnte Fortsetzung.

Das Picamar.

(Beschluss von S. 316.)

Unter den Körpern, welche zwischen den anorganischen und organischen in der Mitte stehen, zeigte der

Alkohol ein unbedingtes Lösungsvermögen in jedem Verhältniss; ebenso gewöhnlicher Weingeist von 0,82 sp. Gew. Ein Theil Picamar, mit 5 Theilen Weingeist von dieser Stärke gemischt, verträgt 7 Theile Wasser, ehe die Mischung sich zu trüben beginnt; überschreitet man dieses Maass, so fällt beim achten Theile Wasser schon viel und beim neunten fast alles Oel aus.

Aether geht in jedes Mischungs-Verhältniss ein. Wasser trennt die Mischung nur bei einem Ueberschusse, welcher die Menge weit übersteigt, die zu Auflösung des Aethers für sich allein nothwendig wäre.

Eupion von 0,70 spec. Gew. zeigt eine unerwartete Neigung zu jeder Verbindung damit. Ein Tropfen davon, auf eine grössere Menge Picamar gebracht, bleibt darauf schwimmen; schüttelt man sie untereinander, so trübt sich das Gemeng und das Eupion kehrt bald auf die Oberfläche zurück. Giebt man umgekehrt einen Tropfen Picamar in

Digitized by Google

Lo 13

eine grössere Menge Eupion, so fällt es zu Boden und kann durch kein Umschütteln kalt zur Auflösung gebracht werden. Erhitzt, so weit es das Eupion verträgt, und geschüttelt, wird er am Ende wohl gelöst und die Mischung klar, allein beim Erkalten trübt sie sich gleich wieder und der Oeltropfen erscheint wieder abgesondert am Boden. Dieser Mangel an Verwandtschaft ist, da beide Körper im Theere vereint erscheinen, gewiss charakteristisch für dieselben.

Kohlensulfurid mischt sich in jedem Verhältnisse damit.

Steinöl ebenfalls, ferner

Essigäther und

Holzgeist.

Kreosot lässt sich in jedem Verhältnisse damit vermischen. Die Reinigung des Picamars vom Kreosot erfordert viel Aufmerksamkeit, da beide im Kali auflöslich sind. Sie lässt sich dadurch bewirken, dass das Kreosotkali in den Aetzkalilaugen von mittlerer Stärke leicht löslich ist, während das Picamarkali daraus, wie angegeben, auskrystallisirt. Ueber die Reinigung des Kreosots vom Picamar, konnte ich natürlich in meiner Abhandlung über jenes erstere noch nichts sagen, da dieses letztere damals noch nicht bekannt war. Diess kann ich indess nun hier thun. Sie geschieht durch die blose Wasserdestillation, der man das Kreosot bei seiner Bereitung mehrmals unterwirft. Bei seiner ungleich grössern Flüchtigkeit geht das Kreosot mit dem Wasser über, und lässt das Picamar im Rückstande. Man erkennt den Zeitpunct leicht, von welchem an das Kreosot überzugehen aufhört an der schnell veränderten, überaus geringen Menge Oeles, welches nunmehr das Wasser nur noch mit sich überführt, und welche blos Picamar ist. Bei der zweiten Wasserdestillation kann man, bei einiger Aufmerksamkeit, ziemlich sicher seyn, das Kreosot bis auf einen geringen Rest, der in der Retorte zurückbleibt, ganz frei vom Picamar zu erhalten. Erst hierdurch wird dann das Kreosot gehörig leicht und frei von aller Bitterkeit.

Salzsäurekampfer wird mit Schnelligkeit aufgelöst.

Naphthalin löst sich langsam.

Digitized by Google

Paraffin aber löst sich kalt gar nicht. Wenn man die Erwärmung so weit erhebt, dass dasselbe schmilzt, also auf 43° C, so kann man beide Flüssigkeiten durcheinander schütteln, ohne dass ein merklicher Antheil von Paraffin gelöst würde, welches sich öligflüssig wieder über das Picamar erhebt; steigert man nun die Hitze bis zum Sieden, so zerfliessen endlich beide Oele in einander und nehmen sich gegenseitig auf, allein bei erneueter Abkühlung stockt bald das Gemisch und das Paraffin scheidet sich wieder aus. In diesem Verhalten, wie in manchem andern, schliesst sich dieses also wieder an das Eupion an.

Asphalt wird kalt nicht angegriffen, im Sieden aber aufgeschwellt, erweicht, zertrümmert und theilweise gelöst. Nicht so aber

Bernstein, der selbst im Sieden nicht gelöst und überhaupt kaum angegriffen wird. Die Wirkung beschränkt sich blos darauf, ihn bröcklich zu machen.

Unter den *organischen Körpern* findet kalte Auflösung statt mit:

Narkotin,
Strychnin,
Cinchonin,
Piperin,
} innerhalb einiger Tage;

Brucin kalt wenig, reichlich aber bei Erwärmung, vor Eintritt des Siedens.

Auflösung beim Sieden findet statt mit:
Pikrotoxin und
Salicin; beide fallen bei der Abkühlung grossentheils wieder heraus.

Aber selbst im Sieden werden nicht gelöst:
Delphinin,
Anemonin,
Veratrin,
Gerbestoff,
Carthamin,
Rohrzucker.

Digitized by Google

Indigblau löst sich noch vor dem Sieden vollständig auf. Bei der Erkältung krystallisirt es wieder so rein in regelmässigen Bildungen aus, dass von der schönen blauen Lösung nichts mehr übrig bleibt, als ganz klares, etwas gelblich gewordenes Picamar; man kann ohne Anstand Lösung und Fällung beliebig oft wiederholen.

Späne von *Holz*, z. B. von Tannen, Cedern u. a., einige Zeit damit gesotten, fangen an sich zu bräunen. Es beginnen schon jene ersten Grade der Verkohlung bei geringeren Hitzgraden, als zur eigentlichen Kohlenbildung nöthig ist, auf welche *Rumford* aufmerksam gemacht hat, langsam an einzutreten.

Von den Fetten werden kalt nicht gelöst:

Stearin,
Cetin,
Cerin,
Myricin,
Kohlwachs (von Blaukohl); alle werden zwar geschmolzen vom heissen Picamar aufgenommen, fallen jedoch beim Abkühlen sämmtlich fast gänzlich wieder heraus und zwar meist krystallinisch.

Dagegen werden kalt aufgelöst:

Cholesterin, langsam;
Elain,
Olivenöl,
Mandelöl.

Sehr rasch wird

Kampfer kalt aufgelöst. Auch findet kalte Vermischung keinen Anstand mit

Terpenthinöl,
Copaivabalsam.

Ebenso werden die Harze und harzartigen Pigmente gelöst; namentlich

Benzoëharz kalt;
Guajakharz ebenso, auch
Sandarak.
Orseille färbt kalt roth,
Krapp gelb,

Digitized by Google

Curcuma goldgelb.

Lackmus wird kalt gar nicht verändert, im Sieden entwickelt sich kaum etwas Violet. Picamar in Lackmustinctur aufgelöst, ändert dessen violette Farbe nicht im mindesten.

Gummigutt bedarf Siedhitze, um gelbes Pigment zu entlassen.

Copal wird kalt nicht angegriffen, im Sieden aber auf der Oberfläche erweicht.

Kautschuk wird kalt nicht geschwellt; im Sieden wird es gelöst, oder vielmehr es zergeht im Picamar in der Hitze, fällt dann aber bei der Abkühlung sogleich wieder klumpig darin zu Boden.

Mit *Gallustinctur* mischt sich Picamar ohne Trübung; dasselbe geschieht aber auch mit

*Hausenblasen*lösung und mit

*Mimosengummi*lösung, wenn sie mit Picamarwasser gemischt werden, die folglich ohne alle Gegenwirkung sind.

Auf den *lebenden Organismus* zeigt das Picamar, seine ausserordentliche Bitterkeit ausgenommen, keine mir bekannt gewordene Reaction; es wirkt weder auf die Haut, noch auf die Lippen, die ich damit längere Zeit bestrichen liess, anders als jedes gewöhnliche Oel, und zeigt nichts, was an das Kreosot erinnern könnte. Ich habe es selbst erhitzt auf die Haut gebracht, ohne eine Einwirkung zu erlangen. — Welchen Einfluss es auf die thierische Oekonomie bei innerlichem Gebrauche haben könnte, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Das Mengenverhältniss, in welchem das Picamar im Theer enthalten ist, vermag ich genau noch nicht anzugeben. Darf ich mir eine Schätzung erlauben, so scheint es mir im Buchentheer etwa den fünften bis sechsten Theil zu betragen; seine Menge ist also bedeutend, und es gehört allem Anscheine nach unter die Hauptbestandtheile.

Dass das Picamar kein Erzeugniss chemischer Manipulation, sondern ein *Educt aus den Empyreumaten* sey, geht aus Vielen, und zwar zunächst daraus überzeugend

Digitized by Google

hervor, dass der Theer bitter ist, wie das Picamar; dass er durch bebrochene Destillationen auf gleiche Höhe des specifischen Gewichtes mit diesem gebracht werden kann; dass er bei solcher Schwere fast so hohe Hitze zum Sieden erfordert als dieses; dass er dann fast eben so sehr nichttrocknend wird wie dieses, ebenso dicklichflüssig u. s. w.; kurz dass man durch blose bebrochene Destillationen zu einem Theeröle gelangen kann, das schon alle Haupteigenschaften des absoluten Picamars an sich trägt und in der That nichts anderes ist, als dasselbe in einem noch etwas unreinen Zustande.

Von einer *Nutzanwendung* des Picamars kann zwar für jetzt noch nicht die Rede seyn, doch darf vielleicht bemerkt werden, dass es nächst dem Paraffin in der aus dem Theere bereiteten Wagenschmiere den hauptsächlichsten brauchbaren Bestandtheil ausmacht, namentlich seiner Schwerflüchtigkeit, geringen Verwandtschaft zum atmosphärischen Sauerstoff und Dickflüssigkeit wegen. Seinen wahrscheinlichsten und nächsten Gebrauch wird es als feine Maschinenschmiere finden, wozu es sich einerseits seines gerade passenden Flüssigkeitsgrades, seiner geringern Verwandtschaft zum Sauerstoff, als alle nicht trocknenden Oele, und seiner Luftbeständigkeit halber ganz besonders zu eignen scheint, namentlich zu Uhren, Spinnmühlen u. s. w.; vielleicht auch zu Bewahrung von Stahlarbeiten vor Rost, welche man bekanntlich in England am besten in Papier einwickelt, das eigends dazu aus alten betheerten Schiffstauen bereitet wird. Es wäre nicht unmöglich, dass hierin das Picamar immer noch das eigentlich wirksame Princip seyn möchte.

In gegenwärtiger Abhandlung habe ich grösstentheils dieselben Reagentien und ziemlich dieselbe Ordnung des Vortrages beibehalten, die ich in meinem Aufsatz über das Kreosot befolgte. Diess geschah in der Absicht, die Vergleichung beider Körper zu erleichtern. Zwischen beiden wird man nicht verfehlen, einige Aehnlichkeiten zu finden; gerade diese machen es aber dann um so nothwendiger,

Digitized by Google

die Abweichungen genau ins Auge zu fassen. Um die Ueberzeugung von der *Verschiedenheit beider Stoffe auf eine sichere Basis zu stellen und mit Klarheit zu begründen*, wird es vielleicht nicht überflüssig seyn, sie hier noch besonders neben einander zu stellen und die auffallendesten Unterschiede in ihrem Verhalten hervorzuheben.

1) *Kreosot* und *Picamar schmecken* beide brennend, nur dem Grade der Stärke nach verschieden; aber das erstere schmeckt ausserdem *süsslich*, das letztere *bitter*. Die sinnliche Wahrnehmung ist jedesmal ganz rein, unzweideutig und unvermischt. Ausserdem hinterlässt das Picamar eine auffallende pfeffermünzähnliche Kühle im Munde, die bei jedem frischen Athemzuge sehr fühlbar ist und längere Zeit anhält als die Bitterkeit; davon zeigt das reine Kreosot nichts.

2) Der Unterschied des *specifischen Gewichtes* von 1,037 des Kreosots bis zu 1,10 des Picamars ist eben so bedeutend, als der der *Siedhitze* von 203° C beim Erstern bis zu 285° C beim Letztern.

3) Die heftigen *Wirkungen auf den lebenden Organismus*, die dem Kreosot eigen sind, fehlen den Picamar gänzlich.

4) Die festen Verbindungen des Kreosots *mit Kali* vertragen kein Wasser, wovon eine geringe Zuthat sie auflöst. Das feste Picamarkali kann nur durch einen grossen Wasserüberschuss gelöst werden. Die verdünnte Wasserlösung des Kreosotkali erleidet durch Zusatz von concentrirter Kalilösung keine Veränderung; das Picamarkali wird dadurch sogleich krystallinisch niedergeschlagen. Dieser Unterschied gewährt Bequemlichkeit bei Reactionsversuchen und verdient besonders Berücksichtigung.

5) Kreosot*kalk* ist im Wasser löslich. Picamarkalk ist in Wasser selbst im Sieden unlöslich.

6) Kreosot bringt in *kalkhaltigen Kalilaugen* keine sichtbare Veränderung hervor; Picamar fällt sogleich den Kalk heraus, indem es sich mit ihm verbindet.

7) *Barytwasser*, in reines Kreosotwasser getropft, bringt keine sichtbare Reaction hervor, und alles bleibt

Digitized by Google

klar; im Picamarwasser hingegen, welches in der Hitze gesättigt worden, erzeugt es augenblicklich starken, weissen Präcipitat von Picamarbaryt. Wesentlich ist aber hiebei, dass das Picamarwasser *in der Hitze vollständig gesättigt sey*, ohne welches diese ausgezeichnete Reaction nicht plötzlich, sondern nur sehr langsam erfolgt.

8) Dasselbe gilt in etwas schwächerm Grade vom Kalkwasser.

9) *Iodsäure* bewirkt im Kreosotwasser sogleich gelbe Färbung, wenn man einen Tropfen hinein fallen lässt, im Picamarwasser eine blutrothe.

10) *Hydriodsäure* trübt das Kreosotwasser nicht; das Picamarwasser aber wird sogleich trübe, klärt sich nach einiger Zeit wieder, und wird rothgelb. Erwärmung fördert die Klärung.

11) *Goldchlorid* wird vom Kreosotwasser schwarz und ölhaltig gefällt, vom Picamarwasser braun und trocken reducirt.

12) *Quecksilberchlorid* wird vom Kreosot im Sieden unverändert aufgelöst, vom Picamar zerlegt und in Calomel umgeändert.

13) *Krystallisirtes salpetersaures Silber* wird kalt vom Kreosot klar aufgelöst, vom Picamar reducirt.

14) *Schwefelsaures Eisenoxyd*; ein Tropfen in etwa 100 Tropfen Kreosotwasser gebracht, wird von Ammoniak sogleich rothgelb gefällt, aus Picamarwasser schwarz.

15) *Bleizuckerlösung* trübt reines Kreosotwasser nicht, fällt sich aber sogleich mit Picamarwasser weiss.

16) *Salpetersaures Blei* wirkt nicht auf Kreosotwasser, erzeugt aber im Picamarwasser sogleich einen weissen Niederschlag.

17) *Indigblau* bleibt im Kreosot auch nach der Erkältung zum Theil aufgelöst, Picamar lässt es rein wieder herauskrystallisiren.

18) *Lackmuspigment* wird vom Kreosot im Sieden aufgelöst, vom Picamar nicht oder kaum merkbar.

Digitized by Google

19) *Eupion* ist im Kreosot bei mittlerer Lufttemperatur in jedem Verhältnisse löslich; Picamar zeigt die grösste Abneigung gegen jene leichte Substanz und ist nicht damit mischbar u. s. w.

Es wird an diesen durch alle Klassen der Körper durchgeführten Unterschieden genügen; sie könnten jedoch noch zahlreich vermehrt werden, wenn noch irgend Zweifel übrig bliebe.

Manchem Leser gehen diese Untersuchungen vielleicht zu tief ins Specielle, und ihre Darstellung mag wohl an Kurzweil dadurch verlieren; allein in Sachen der organischen Chemie bin ich des Dafürhaltens, dass Kürze nicht immer der Wissenschaft am dienlichsten sey. Die Stoffe, um deren zweifellose und irrthumsfreie Erkenntniss es sich hier handelt, liegen öfters einander so nahe, sind sich in ihren Eigenschaften so ähnlich, verschlingen sich so unendlich in einander, dass man der beharrlichsten Aufmerksamkeit und des wahrsten Misstrauens gegen sich selbst nicht genug aufwenden kann, wenn man sich gegen Täuschungen sichern und der Welt nicht leichtsinnig Irrthümer hingeben will, von denen es viel schwerer hält, die Wissenschaft wieder zu reinigen, als sie damit zu beflecken. Es ist allerdings viel weniger schwierig, einige Hauptreactionen zu machen, und mit diesen in gedrängter Zusammenstellung einen neuen Körper zu charakterisiren, als einem Gegenstande durch alle Windungen mit der Körperwelt nachzugehen und für seine Eigenthümlichkeit die Gewähr zahlreicher Bürgschaften aufzusuchen; allein ohne eine solche cummulative Beweisführung läuft man dann auch überall Gefahr, unvorgesehene Verbindungen für einfach, bekannte Stoffe für unbekannt zu nehmen, oder zum mindesten von Anderen nicht verstanden, nicht durch Wiederholung bestätigt werden zu können. Diess gilt diessmal ganz besonders vom Kreosot und Picamar, da sie einander so nahe stehen, und deren zuverlässige Scheidung ein schwieriger zu lösender Knoten war, als es jetzt nach vollbrachter Arbeit viel-

Digitized by Google

leicht scheinen mag. Zudem sind die Umstände, die das Gelingen der Arbeiten in der organischen Chemie bedingen, häufig von so zarter Beschaffenheit, hängen so sehr oft von geringen, leicht übersehbaren Umständen ab, dass es mir scheint, man könne nicht genau und umsichtig genug in deren Angabe seyn. Während ich mich nun einerseits der Aufzählung aller misslungenen und annähernden Versuche, so wie aller Geschichte der Entwickelung der Arbeiten enthalte, und mich lediglich auf einen systematischen Bericht ausgewählter Ergebnisse beschränke: so vermag ich dagegen anderseits es nicht über mich zu gewinnen, selbst auf Gefahr einzelner Missbilligungen nicht, von der bisher eingehaltenen Weise einer umsichtigen Behandlung der empyreumatischen Stoffe abzuweichen, ohne welche meine Arbeiten darüber mir kein Vertrauen zu verdienen schienen.

Weitere Ausführung des Bereitungsverfahrens.

Die Darstellung des Picamars ist zwar durch die Leichtigkeit begünstigt, mit welcher es mit den Alkalien feste Verbindungen eingeht. Dennoch theilt es mit allen bis jetzt bekannten empyreumatischen Grundstoffen die ungemeine Schwierigkeit, zu absoluter Reinheit gebracht zu werden, und wenn man diese erreichen will, so muss man schon bei den rohen Arbeiten von vorne herein sein Augenmerk darauf richten. Ueberhaupt aber erfordern diese Stoffe eine ganz genaue Behandlung, und bei geringer Abweichung von den nöthigen Behutsamkeiten geschieht es sehr leicht, dass man auf unrichtige Weg abirrt und dann das Ziel verfehlt.

Das Picamar ist im Steinkohlentheer und im Thiertheer eben so gut enthalten, als im Pflanzentheer und Holzessig; ich will jedoch zu Vermeidung von Weitläufigkeiten mich darauf beschränken, die Darstellung aus Buchenholztheer mit den hiebei eigenthümlichen Nebenumständen, in so weit sie nicht schon oben angegeben sind, hier zu vervollständigen.

Digitized by Google

Die Destillationen des rohen Theeres sowohl, als die des daraus gewonnenen Theeröles thut man wohl, so zu leiten, dass man Oele von der grösstmöglichen Schwere bekömmt. Das Picamar scheint unter den destillirbaren Bestandtheilen des Theers und des Holzessigs das schwerste zu seyn, und man kann sich dem zu Folge versichert halten, dass man in einem Theeröle die reichlichste Menge davon besitzt, wenn man dieses auf das möglichst hohe specifische Gewicht durch bebrochene Destillationen gesteigert hat. Wenn man z. B. 100 Kilogrammen in fünf Bruchtheilen destillirt, so wird der vierte der schwerste und reichste seyn; dessenungeachtet werden aber die vier anderen alle ebenfalls Picamar enthalten; so wie umgekehrt die vierte Fraction selbst noch andere Bestandtheile enthalten wird, welche durch blose Destillation theilweise getrennt werden können. Es ist daher nothwendig, alle fünf Destillate wieder, und zwar jedes für sich, bebrochen zu destilliren. Auf diesem Wege wird man zu 25 Bruchtheilen gelangen, unter welchen man alle diejenigen vereinigt, welche ungefähr gleiches specifisches Gewicht zeigen. Hat man den Winter oder einen Eiskeller zur Verfügung, so thut man wohl, nach der zweiten Destillation die Theeröle einige Tage der grössten Kälte auszusetzen, die man erlangen kann, und dann in derselben Temperatur sie von dem auskrystallisirenden reichlichen Paraffin durch Leinwand abzuseihen. Dadurch bringt man mehr Richtigkeit in die Wägungen. weil das Paraffin, bei seiner Leichtigkeit und Schwerflüchtigkeit, mit dem Picamar einerseits ziemlich gleichen Schritt hält, anderseits sein grösseres Gewicht balancirt und verbirgt. Nachher setzt man die Destillationen mit den schwereren Abtheilungen weiter fort, entfernt immer die leichtesten Fractionen aus der Arbeit, und drängt die schwereren näher zusammen, so dass man auf diese Weise allmälig bei einem Ziel anlangt, wo das Gewicht sein Maximum erreicht und damit auch das Picamar vor Anwendung eines Reagens zur grösstmöglichen Verdichtung gebracht, oder, mit anderen Worten, zur möglichsten vorläufigen Reinheit getrieben ist Es wird dann etwas dick-

Digitized by Google

flüssig, blassgelb und äusserst bitter erscheinen, und an der Luft sich nicht begierig mehr färben. Man thut wohl, es jetzt noch einmal in Kälte zu bringen, wo wiederum Paraffin auskrystallisiren und sich davon abseihen lassen wird. — Man darf jedoch von der Dickflüssigkeit sich nicht verführen lassen, sie für gleichbedeutend mit vermehrten Picamargehalte zu nehmen. Jene nimmt gegen das Ende fort und fort zu, während umgekehrt das specifische Gewicht wieder abnimmt, und das dickeste Theeröl ist nicht auch das schwerste. Die Schwere allein aber hält gleichen Schritt mit dem Gehalt an Picamar. Bei allen Destillationen, die zu Ende immer eine hohe Hitze erfordern, ist es zu rathen, nie bis zur völligen Trockne, wobei Verkohlung des Rückstands eintritt, fortzufahren, um neue Perturbationen, aus denen man gerade sich herauszuwinden bemüht ist, zu vermeiden. — Diese Arbeit ist sehr mühsam und zeitraubend, kann aber nicht umgangen werden, wenn man nicht den grössten Theil des im Theer enthaltenen Picamars verlieren will, das nur dann mit Kalilauge willig auskrystallisirt, wenn man es zuvor bis auf einen gewissen Grad von Reinheit gebracht hat; denn gemeines vermischtes Theeröl giebt mit Kalilauge bekanntlich niemals krystallinische Erscheinungen.

Will man das Picamar aus Holzessig ziehen, was übrigens wenig vortheilhaft ist und nur wissenschaftliches Interesse haben kann, so muss man zuvörderst aus demselben das Holzessigöl mittelst Glaubersalz so austreiben, wie ich es in meiner Abhandlung über das Kreosot angegeben habe, und dann dasselbe nach Art des Theeröls behandeln. Immerhin gewinnt hierdurch die Kenntniss von der Zusammensetzung des Holzessigs, die ihrerseits nicht ohne praktischen Werth ist.

Bei der Vermischung mit Kalilauge kommt viel, fast alles, auf ein richtiges Einhalten der Verhältnisse an, ohne welches die beabsichtigte Krystallisation von Picamarkali nicht ordentlich erscheint. Giebt man zu wenig rectificirtes Theeröl hinzu, so bleibt das Picamar aufgelöst und krystallisirt nicht; giebt man zu viel, so erscheinen wiederum

Digitized by Google

keine Krystalle, und die Menge des vorhandenen Oels verhindert ganz ihre Bildung. Wenn man in den letztern Fall geräth, kann man sich durch nachträgliches Zusetzen von Lauge helfen, wo dann die Krystalle schnell erscheinen. — Es kann auch geschehen, dass die ganze Mischung, wenn sie zu kalt gemacht wird, gleich anfangs auf einmal stockt und sich dann nicht mehr ändert, also keine regelmässige Krystallbildung entwickelt. In diesem Falle muss man die Mischung erwärmen; sie wird dann wieder flüssig und klar und enthält sie das rechte Verhältniss, so bilden sich die Krystalle bei der Abkühlung gut aus. Geschieht diess nicht, sondern stockt die ganze Masse nach dem Erkalten abermals, so ist sie zu arm an Kalilauge und erfordert Nachguss und neue Erwärmung. — Stärkere Laugen, als die, welche ich oben angab, nämlich von 1,15 sp. G., bringen schneller und reichlicher Krytallisation hervor, aber auch weniger deutlich und rein; zu starke Laugen lassen gar keine ordentliche Krystallisation zu, sondern erzeugen übereilte Coagulationen, die sich nicht rein auspressen lassen; zu schwache Laugen liefern zwar schöne Krystalle, aber wenig, langsam, oft erst nach mehreren Tagen, und bedürfen mehr die Unterstützung der Kälte zu ihrer Ausbildung. Ich habe meine Arbeiten alle im Winter gemacht, dazu meist eine Kälte von 0 bis — 6° C benützt, Aetzkalilaugen von 0,15 angewandt und sie dem Volum nach mit einem Achtel Theeröl gemischt, jedoch dieses Verhältniss nicht gerade ängstlich bemessen, sondern nur annähernd genommen, indem es auf ein wenig mehr oder weniger dabei nicht gerade streng ankömmt. Viele Versuche liess ich auch in der Wohnzimmerwärme auskrystallisiren.

Die Destillation des Theeröles liefert gegen die Mitte ein mehr röthliches, gegen das Ende ein mehr gelbliches Product. Das letztere ist stets das schwerere und reichere an Picamar. Das gelbliche wird durch Einmischung in Kalilauge noch gelber, und dieses ist es besonders, welches gerne so schnell krystallisirt, dass die ganze Masse stockend wird und dann durch Erwärmung zur Lösung und durch

Digitized by Google

Wiedererkältung zu ordentlicher Krystallisation gebracht werden muss.

Hat man die Krystalle aus der Lauge herausgenommen und sie während der Zeit vor Kohlensäureabsorption aus der Luft geschützt, so ist sie noch nicht ganz verbraucht. Sie verträgt es, dass man aufs Neue fast ein Achtel Theeröl einrühre, und giebt dann, besonders unter Begünstigung winterlicher Kälte, noch einmal eine gute Menge Picamarkrystalle.

Wenn man zu diesen Arbeiten eine gewöhnliche, aus Potasche und Aetzkalk bereitete Kalilauge anwendet, so bildet sich dabei eine gewisse Menge weisser Flocken, welche aufsteigen und die Flüssigkeit bedecken. Sie entspringen aus dem in der Lauge enthaltenen Kalke, sind Picamarkalk, und hindern die Arbeit wesentlich nicht.

So wie man Kalilauge und Theeröl zusammenbringt und durch einander rührt, tritt an den Berührungsflächen mit der Luft augenblicklich erst rothe, dann braune Färbung der Mischung ein. Die Picamarkalikrystalle, an sich weiss, werden davon ganz schwarzbraun. Diess geschieht durch Sauerstoffabsorption von Seiten eines im Theeröle befindlichen leicht oxydabeln Principes, dessen ich schon mehrmals, namentlich in meiner Abhandlung über das Kreosot, Erwähnung gethan habe. Geschieht die Mischung unter Ausschluss der Luft, so erfolgt keine Farbenveränderung; geschieht sie unter einer graduirten Glocke, so zeigt sich, dass, wenn genug Flüssigkeit in Anwendung kam, ein Fünftel des Luftvolums verschwindet, folglich dabei wahrscheinlich aller Sauerstoff absorbirt wird. Eines der Producte dieser Zersetzung ist der Moder.

Ein Antheil Oel, welcher dabei sich nicht löst, sondern aufsteigt und bitter schmeckt, ist nicht etwa ein einfaches Oel, sondern ein Gemenge von mehreren. Ich habe darüber eine längere Untersuchung geführt und unter anderen aus demselben Eupion, Paraffin, Picamar und einige andere vermittelnde Substanzen, deren ich bisher noch keine Erwähnung thun konnte, auf die ich vielleicht aber, wenn ich Zeit gewinne, späterhin zurück-

Digitized by Google

kommen werde. Von der Gegenwart jener kann man sich am schnellsten auf die Weise überzeugen, dass man eine kleine Menge davon erst mit schwachem Weingeist auswäscht, dann kalihaltigen Weingeist damit siedend sättigt; bei der Abkühlung wird ein Theil sich abscheiden, der geschmacklos ist und meist aus Eupion besteht, während ein anderer Theil im Weingeiste zurückbleibt, der bitter schmeckt und mehrentheils Picamar ist.

Natronlauge thut hier den Dienst nicht besser als Kalilauge, wie man vermuthen möchte; selbst bei sehr verdünnter Lauge fällt die Krystallisation zu rapid und zu confus aus, so dass die Scheidungen durch Auspressen u. s. w. sich nicht mehr gut bewerkstelligen lassen.

Das Auspressen der Picamarkalikrystalle darf nicht leicht geschehen, sondern muss mit allem Nachdrucke vollbracht werden. Die ersten braunen oder braungelben Rohkrystalle haben eine grosse Neigung, an der Luft bald schwarzblau anzulaufen, eine Vermengung von Braun und Blau, was fast gleichzeitig eintritt. So weit ich bis jetzt in diese Erscheinungen eingedrungen bin, habe ich Ursache zu glauben, dass sie dem Bestande der Picamarkrystalle nicht nachtheilig sind, sondern auf Zersetzungen anderer, noch beigemengter Stoffe beruhen, und so vielleicht selbst zur Reinigung der Krystalle mit beitragen. Sie verschwinden bei den weiteren Reinigungen derselben nach und nach gänzlich. Wenn man Aufwand von absolutem Alkohol nicht scheuen will, so dient er sehr dazu, ihre Entfernung zu befördern; man zerrührt dann die Krystalle damit in der Reibschaale und presst den Alkohol wieder ab; er löst die Krystalle nicht, oder doch nur wenig davon auf, wohl aber einen grossen Theil ihrer Verunreinigungen. Ich habe mich indessen dieses Verfahrens, das im Grossen kostspielig wird, ausser kleinen Versuchen nicht eigentlich bedient, sondern die Krystalle mehrmals in frischer siedender Kalilauge gelöst und in der Kälte wieder auskrystallisiren lassen. Sie werden dadurch zwar nie ganz rein, sondern bleiben immer noch röthlich; indess wird doch alles Kreosot, Eupion und Paraffin entfernt, welche noch an-

Digitized by Google

hingen, und bei dem ersten Umkrystallisiren in nicht geringer Menge theils in der Kalilauge bleiben, theils öligflüssig und unlöslich darüber schwimmend erscheinen. Bei jedesmaliger Wiederauflösung in Aetzkalilauge kommen immer wieder die Flocken von Picamarkalk zum Vorscheine, weil sich immer in frischen Laugen neuer Kalk zu Bildung dieser unlöslichen Verbindung vorfindet. Man kann sie aber ohne Nachtheil mit den Kalikrystallen vermengt lassen.

Die Substanz, welche die blaue Färbung der Krystalle an der Luft hervorbringt, lässt sich bis jetzt auf keine bessere Weise entfernen, als durch bebrochene Krystallisation; hierdurch gelangt man zwar nicht zu absoluter Reinheit, nähert sich ihr jedoch sehr. Wenn die erhitzte Lösung so weit verdünnt ist, dass nur ein Theil von Picamarkali auskrystallisirt, so sind die ersten Abtheilungen, die anschiessen, immer ziemlich frei von dem blau färbenden Principe, das sich erst den späteren anschliesst. Befolgt man ein solches bebrochenes Umkrystallisiren mehrmals, so gelangt man zu einem Picamarkali, das unter keinerlei Umständen mehr blau wird. Das daraus abgeschiedene Picamar selbst zeigt sich jedoch noch immer nicht rein.

Das leichteste Mittel, sich schnell von dem Daseyn oder der Abwesenheit des blauen Principes zu unterrichten, besteht darin, dass man einen Papierstreifen in die Lauge taucht, und an der Luft trocknen lässt. Läuft er innerhalb 48 Stunden nur rein moderbraun an, so ist er davon frei; im Gegentheile geht das Braun bald in's Grünliche und Blaue über.

Die fahlen Krystalle werden am besten mit Phosphorsäure zerlegt, weil diese bei den folgenden in hoher Hitze vorgehenden Destillationen am sichersten ohne weitern Einfluss bleibt. Man kann sich im grössern Maassstab auch wohl der Salzsäure bedienen, wenn es nicht auf die allerstrengste chemische Reinheit ankömmt.

Die nun folgenden Destillationen mit Wasser erfordern viel Geduld und sind mit grosser Beschwerlichkeit verknüpft. Die hohe Siedhitze und die überaus geringe Tension des Picamars verursachen, dass das siedende Was-

Digitized by Google

ser mit seinen Dämpfen nur äusserst wenig Oel überführt; ich habe solche Destillationen in grossen Glasretorten mehrere Wochen Tag und Nacht ununterbrochen fortführen lassen, und dabei in einem ganzen Tage nur 20 bis 30 Tropfen ziemlich reinen Oeles bekommen. So lange indess kein besseres Mittel aufgefunden seyn wird, das Princip des blauen Stoffs absolut abzuscheiden, so bleibt kein Ausweg, als das durch bebrochene Krystallisationen der Kaliverbindung möglichst gereinigte Picamar zwei bis drei Mal mit Wasser überzudestilliren, so lange nämlich, bis es bei Behandlung mit Chlorgas durchaus keine blaue, oder auch nur olivengrüne Farbe mehr entwickelt, sondern bis zur Sättigung damit moderbraun bleibt. Weitere Untersuchungen werden wohl in der Folge kürzere Wege an die Hand liefern; vielleicht führt Schwefelsäure dazu.

Bei allen diesen Vorsichtsmaassregeln bleibt es dennoch eine sehr schwierige Sache, ganz farbloses Picamar zu bereiten; meist erscheint es etwas gelblich. Hieran mag grossentheils die hohe Destillationshitze Schuld seyn, so wie die geringe Tension, wodurch bei der Destillation mit Wasser das wenige suspendirte Picamar in seiner feinen Vertheilung dem Sauerstoffe der Luft sehr preisgegeben ist. Bei der Destillation ohne Wasser aber geben der geringste Staub oder andere Kleinigkeiten, die unvermerkt hineingefallen, Anlass zu neuen Verkohlungen und Färbungen.

Ein vorzügliches Reagens gegen den versteckten blauen Feind der Reinheit des Picamars habe ich an dem mehrerwähnten frischbereiteten, barythaltigen Weingeiste von 0,80 gefunden, der ihn, wenn man nur einen Tropfen Picamar darin auflöst, sogleich durch die rascheste Entwickelung einer schönen blauen Farbe verräth, die jedoch nicht anhält, sondern schnell wieder umschlägt und in Roth übergeht. — Dieses Mittel lässt sich auch mit Vortheil auf Kreosot anwenden, welches, auf gleiche Weise geprüft, ebenfalls nicht blau werden darf, wenn es rein ist, unrein aber dieselbe Reaction mit gleicher Deutlichkeit zeigt. — Aber auch die Reinheit des Kreosots vom Picamar lässt sich

Digitized by Google

damit prüfen; denn reines Kreosot trübt, in barythaltigen Weingeist getropft, die Klarheit desselben nicht, picamarhaltiges Kreosot aber erzeugt einen weissen Niederschlag von Picamarbaryt. — Diese für vorliegende Stoffe entscheidenden und sehr ausgesprochenen Reactionen lassen sich auf eine in die Augen fallende Weise, wie folgt, darstellen: In eine frische Mischung von Weingeist mit 2 bis 3 Procent Barytwasser lässt man einige Tropfen Kreosot fallen; Alles bleibt für den Augenblick klar. Man giebt nun unverzüglich einige Tropfen reines Picamar hinein; sogleich entsteht starker weisser Niederschlag von Picamarbaryt. Endlich tropft man noch unreines Picamar hinzu; augenblicklich färbt sich die Mischung schön blau. — Noch empfindlicher, obwohl umständlicher und mühsamer, ist jedoch die oben angegebene Reaction des Chlorgases, das auch dann noch einen äussersten Hinterhalt von Blau im Picamar entdeckt, wenn endlich selbst der barythaltige Weingeist den Dienst versagt.

Blansko, im Juli 1838.

---

2. *Das Xyloïdin*,

von

H. Braconnot *).

Mit diesem Namen bezeichnet *Braconnot* eine eigenthümliche Substanz, welche er bei Behandlung des Stärkmehles mit concentrirter Salpetersäure schon in der Kälte

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LII. S. 290 ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos*. — In einem vorausgesendeten Aufsatze (a. a. O. S. 286—289) macht *Braconnot* auf die Unauflöslichkeit verschiedener Substanzen in concentrirter oder in mit Alkohol vermischter Salpetersäure aufmerksam, deren Lösung in wässeriger Säure sehr leicht von Statten geht. Die mitgetheilten Thatsachen sind zwar zum grössten Theile bereits längst bekannt und leicht erklärbar durch die Unlöslichkeit der resultirenden Verbindungen in concentrirter Salpetersäure oder in Alkohol, verdienen indess, in theoretischer, wie in praktischer Beziehung, allerdings eine sorgfältige Beachtung. *D. H.*

Digitized by Google

und bei Behandlung von Sägespänen, Baumwolle und Linnen mit derselben Säure in der Hitze erhielt. Arabisches Gummi, Traganth, Inulin, so wie auch Saponin aus der Rinde von *Gymnocladus canadensis*, liefern ebenfalls diese Substanz, jedoch begleitet von einer sehr bittern Materie, welche der Verfasser nicht näher untersucht hat; hingegen liefern Rohr- Manna- und Milchzucker kein Xyloïdin sondern nur jene bittere Substanz; Leinsamenschleim liefert nur sehr wenig.

Bereitung. Man rührt Stärkmehl mit einer hinreichenden Menge concentrirter Salpetersäure an und schüttelt eine Zeit lang, bis es sich zu einer schleimigen, vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit auflöst, welche, mit Wasser versetzt, zu einer weissen, käseartigen Masse gerinnt, die man zerdrückt, gut wäscht und trocknet, wo sie dann wieder so viel beträgt, als das angewandte Stärkmehl. Aehnlich verfährt man bei Anwendung der übrigen Substanzen.

Eigenschaften. Das Xyloïdin ist weiss, pulverig, geschmacklos, röthet Lackmus nicht, entzündet sich bei Erhitzung mit grosser Leichtigkeit, verkohlt sogar schon, auf einer Karte erhitzt, schnell bei beginnender Schmelzung, bevor noch die erhitzte Stelle der Karte selbst merklich von der Hitze leidet. In einer kleinen Glasretorte der Destillation unterworfen, hinterlässt es die Hälfte seines Gewichts einer schwer einzuäschernder Kohle und giebt ein bräunliches, viel Essigsäure enthaltendes, flüssiges Product.

Es erweicht in kochendem Wasser und bäckt zusammen, ohne aber im geringsten sich aufzulösen. Siedender Alkohol scheint ebenfalls wenig Wirkung darauf auszuüben, doch wird die Flüssigkeit beim Erkalten milchig.

Brom ist ohne Wirkung, Iodtinctur wird entfärbt und man erhält eine gelbe Verbindung.

Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist, löst das Xyloïdin selbst beim Sieden nicht auf; mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, welche durch Wasser nicht gefällt wird und eine gummiartige Substanz enthält.

Digitized by Google

Von kalter, gewöhnlicher, verdünnter Salpetersäure wird es leicht aufgelöst, die Auflösung wird reichlich durch Wasser und Alkalien gefällt und liefert durch Abdampfen Kleesäure, aber keine Schleimsäure.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es leicht auf, besonders mit Hülfe einer gelinden Wärme; durch Wasser wird es vollständig mit allen seinen Eigenschaften niedergeschlagen.

Essigsäure scheint unter allen vegetabilischen Säuren die einzige zu seyn, welche auf das Xyloïdin einwirkt; sie löst es in so reichlicher Menge auf, dass die Flüssigkeit die Consistenz eines dicken Schleims annimmt, der bei Versetzen mit Wasser zu einer harten, matt weissen Masse gerinnt, aber beim Trocknen in gelinder Wärme eine firnissartige Masse zurücklässt, die eben so farblos ist als weisses Glas, und ihre Durchsichtigkeit auch unter Wasser behält, so dass der Verfasser kleine Linsen für Mikroskope daraus zu verfertigen versucht hat. Dieser saure Schleim, auf Papier oder jeden andern Körper applicirt, hinterlässt darauf einen sehr glänzenden firnissartigen Ueberzug, welcher vor dem durch Gummi erzeugten den grossen Vorzug hat, dass er der Einwirkung des Wassers vollkommen widersteht. Leinwand, mit demselben Schleime durchdrungen und dann getrocknet, behält alle dadurch erlangte Steifheit und Undurchdringlichkeit, selbst wenn sie mit Wasser gekocht wird. Uebrigens löst sich das Xyloïdin auch in kochendem, käuflichen Holzessig, welche Lösung sich indess beim Erkalten etwas trübt.

Ammoniak übt in der Kälte keine Einwirkung aus; in ätzender Kalilauge bäckt es zusammen und wird durchsichtig; bringt man das Gemisch zum Sieden, so wird es zuletzt zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst, woraus es Säuren in schwach modificirtem Zustande niederschlagen, denn der Niederschlag wird jetzt in kochendem Wasser leichter flüssig, ohne jedoch sich aufzulösen, und nimmt beim Trocknen ein gummiähnliches Ansehen statt eines matt weissen an.

Digitized by Google

Mehr oder minder verdünnte schwefelsaure Indiglösung wird vom Xyloïdin nicht verändert, auch färbt es sich nicht merklich blau. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd geht es ebenfalls keine Verbindung ein.

---

3. *Zusammenstellung neuerer Erfahrungen über Elementarzusammensetzung und chemische Constitution verschiedener organischer Verbindungen,*

von

Ad. Duflos.

(Fortsetzung von S. 325 – 340.)

---

5. *Künstliche Aepfelsäure Scheele's* *).

Herr *Guérin-Varry*, dessen interessante Abhandlung über die Gummiarten im N. Jahrb. Bd. V. S. 220 mitgetheilt wurde, hat die künstliche Aepfelsäure, von der am angeführten Orte S. 223 bereits die Rede war, nunmehr genauer untersucht. Die Hauptresultate seiner Versuche sind folgende:

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* T. LII. S. 318 ff. — Der Name *acide oxalhydrique*, welche der Herr Verfasser dieser Säure (deren, freilich nicht im Detail mitgetheilte, Analyse die Zusammensetzung derselben allerdings durch 2 At. Oxalsäure + 6 At. Wasserstoff zu repräsentiren gestattet) knüpft sich zu sehr an nichtige hypothetische Voraussetzungen, um Beifall zu finden. Aus den von dem Herrn Verfasser selbst aufgezählten gleichgeltenden Formeln (*Compositions équivalentes*), sechs an der Zahl, welche sich leicht verdoppeln und verdreifachen liessen, und die daher billigerweise hier unerwähnt geblieben sind, hätte ihm diess wohl selbst einleuchten können. Mit ungleich grösserm Rechte würde sie den Namen *Acide oxy-acetique*, *überoxydirte Essigsäure*, führen können, indem sie sich von der Essigsäure in ihrer Zusammensetzung nur durch einen doppelten Gehalt von Sauerstoff unterscheidet, wenn nämlich die Analyse von *Guérin* richtig ist. Wir werden daher vorläufig den bereits seit längerer Zeit gebräuchlichen Namen *Zuckersäure* auch hier beibehalten, bis ein passenderer sich findet. *D.*

Digitized by Google

Bereitung. In einer geräumigen Retorte, welche das Vierfache des darin zu behandelnden Gemenges zu fassen vermag, wird 1 Theil arabisches Gummi mit 2 Theilen Salpetersäure von 1,339 bei 10°, welche vorher mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden, übergossen; die Retorte wird mit einer tubulirten Vorlage verbunden und bis zur vollständigen Lösung des Inhalts erwärmt. Sobald nitröse Dämpfe erscheinen, nimmt man das Feuer hinweg und erwärmt erst dann von Neuem, wenn die Entwickelung von Stickstoffoxydgas, die in reichlichem Maasse stattfindet, aufgehört hat. Man lässt die Flüssigkeit eine Stunde hindurch gelinde sieden, verdünnt dann mit der vierfachen Gewichtsmenge Wasser, sättigt vollständig mit Ammoniak und fällt die Oxalsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Kalk. Die filtrirte Flüssigkeit, welche röthlich gelb gefärbt ist, wird mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und so lange ausgesüsst, bis das Durchlaufende durch Schwefelwasserstoff keine fernere Schwärzung erleidet. Man zerlegt dann diesen Niederschlag wieder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch mit ihrem sechsfachen Gewichte Wassers verdünnte Schwefelsäure.

Die so erhaltene Säure ist gelb gefärbt; sie wird bei gelinder Wärme concentrirt, hierauf mit Ammoniak neutralisirt und bis zum Krystallisationspuncte verdampft*). Die Krystalle, welche schwarz erscheinen, werden aufgelöst und die Lösung durch gereinigte Thierkohle entfärbt. Die entfärbte Flüssigkeit wird abermals durch Bleizucker gefällt und mit dem Niederschlage wie im Vorhergehenden verfahren.

---

*) Da nach des Verfassers eigener Angabe das neutrale Ammoniaksalz nicht krystallisationsfähig zu seyn scheint, so müssen die hier erwähnten Krystalle saures Ammoniaksalz seyn, entstanden durch theilweise Verflüchtigung des Ammoniaks. Zweckmässiger dürfte es daher wohl seyn, geradeweges, wie *Liebig* bei Bereitung des sauren äpfelsauren Ammoniaks (vgl. S. 368), zu verfahren. *D.*

Digitized by Google

Die so erhaltene farblose Flüssigkeit wird zur Syrupsdicke verdampft und die Concentration endlich im trockenen luftleeren Raum unter dem Recipienten der Luftpumpe vollendet.

Eigenschaften. Die Säure erscheint jetzt in Gestalt eines farb- und geruchlosen sehr dicken Syrups von 1,416 spec. Gew. bei 20°, worin 1 At. Wasser auf 2 At. Säure enthalten sind.

Sie ist in jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich, sehr wenig löslich in Aether, sowohl in kaltem als siedendem.

Vom Terpentinöle wird sie in der Kälte nicht gelöst, aber consistenter gemacht; siedendes Oel löst nur sehr wenig.

Sie ist sehr zerfliesslich; nachdem durch Absorption von Luftfeuchtigkeit ihre Dichtigkeit auf 1,375 reducirt worden ist, siedet sie bei 105°.

Bei 106° fängt sie sich an zu bräunen und erleidet eine Zerlegung. Stellt man den Versuch in einem Destillationsapparat an, so schäumt die Flüssigkeit stark auf, liefert die gewöhnlichen Producte der Destillation stickstofffreier organischer Körper und hinterlässt eine sehr voluminose, schwer einzuäschernde, Kohle.

Der Gewichtsverlust, welchen sie beim Erhitzen mit trockenem Bleioxyd erleidet, bleibt sich gleich, man mag von letzterm genau nur die zur Neutralisation der Säure nöthige Menge oder mehr anwenden; er beträgt 5,65 Procent.

Das wasserleere neutrale zuckersaure Bleioxyd, dessen Bereitung übrigens nicht näher angegeben ist, fand der Verf. aus 40,34 Säure und 59,66 Bleioxyd zusammengesetzt; es lieferte bei der, Behufs der Erforschung der Elementarzusammensetzung der Säure unternommenen, Analyse folgende Resultate:

Sauerstoff	64,57	6 MG.	63,62
Kohlenstoff	31,35	4 -	32,42
Wasserstoff	4,08	6 -	3,96
	100,00		100,00

Digitized by Google

Von gleicher Art waren die Resultate, welche die Analyse eines aus 3 At Säure und 2 At. Oxyd bestehenden Zinksalzes ergab.

Das Mischungsgewicht der Zuckersäure ist demnach 933, und in der höchst concentrirten Säure ist auf 2 MG. Säure 1 MG. Wasser enthalten.

Als diese gewässerte Säure in einem Glase mit eingeriebenem Stöpsel sich selbst überlassen wurde, so setzte sie nach Verlauf eines Monates Krystalle ab, welche in Betreff der Form denen der Oxalsäure ähnlich waren. Sie unterscheiden sich indess durch ihre Eigenschaften wesentlich von dieser letztern Säure und besitzen alle Kennzeichen der Zuckersäure, doch konnte ihre Identität mit dieser letztern wegen unzulänglicher Menge nicht ausser Zweifel gesetzt werden.

Die durch Anziehung von Luftfeuchtigkeit verdünnte Säure hatte nach drei Monaten, bei einer Temperatur zwischen 18 und 25°, keine Veränderung erlitten. Mit Wasser verdünnt erfährt sie schon nach einigen Tagen eine Zerlegung und bedeckt sich mit Schimmel.

Salpetersäure verwandelt sie sowohl in der Kälte als in der Wärme in Kleesäure, unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickoxydgas.

Schwefelsäure, welche mit gleich viel Wasser verdünnt ist, damit erwärmt, erzeugt Kohlensäure und schwefelige Säure.

Schwefelsäure und Manganhyperoxyd verwandeln die Zuckersäure mit Hülfe einer gelinden Erwärmung in Ameisensäure.

Chlorwasserstoffsäure ist in der Kälte ohne Wirkung, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelb, jedoch ohne Gasentwickelung.

Ersetzt man bei Bereitung der in Rede stehenden Säure das Gummi durch Stärke oder Zucker, so erhält man eine Säure, deren Identität mit der aus Gummi bereiteten Zuckersäure, durch die Elementaranalyse constatirt worden ist. Nur in der Grösse der Ausbeute findet ein Unterschied statt.

Digitized by Google

1000 Gummi	lieferten	2,8	Säure
— Zucker	—	3,5	—
— Stärke	—	3,1	—

Die von *Berzelius* beschriebene, eigenthümliche, von der künstlichen Aepfelsäure verschiedene Säure konnte der Verfasser nicht darstellen.

Salze. Die Zuckersäure erzeugt mit den salzfähigen Basen wohlcharakterisirte Salze.

Sie erzeugt mit Kalk-, Baryt- und Strontianwasser Niederschläge, welche durch einen geringen Säureüberschuss wieder aufgelöst werden; hierdurch unterscheidet sie sich von der natürlichen Aepfelsäure, welche mit den genannten alkalischen Erden keine Niederschläge liefert. Mit Blei- und Silbersalzen giebt sie weisse flockige Niederschläge.

Zink und Eisen werden davon unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Auf Zinn ist sie ohne Wirkung, sowohl in der Kälte als in der Wärme.

Der neutrale *zuckersaure Ammoniak* ist sehr löslich und unfähig zu krystallisiren. Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen. Es ist farblos, unveränderlich an der Luft, schwach sauer, löst sich in 82 Wasser von 15° und in 4 von 100°. Es ist unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Alkohol.

Kali liefert mit der Zuckersäure ein neutrales Salz, welches, dem freiwilligen Verdampfen überlassen, in durchsichtigen schiefen Prismen mit rhomboïdischer Basis krystallisirt. Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen nadelförmigen Prismen mit schräger Basis.

Natron giebt ein neutrales und ein saures Salz, welche nicht krystallisiren.

Concentrirte Auflösungen von Chlorbaryum und neutralem zuckersauren Ammoniak oder Kali liefern beim Zusammenbringen einen weissen flockigen Niederschlag von neutralem *zuckersaurem Baryt*, welcher in vielem Wasser löslich ist und sich beim Abdampfen nur in Platten ausscheidet. Das saure Salz trocknet zu einer gummiähnlichen Kruste ein.

Digitized by Google

Neutraler *zuckersaurer Strontian* verhält sich dem Barytsalz ähnlich. Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen, geraden, kreuzförmig gruppirten Prismen.

Das neutrale *Kalksalz* ist dem entsprechenden Barytsalz ähnlich; das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Prismen.

Beim Auflösen von gekörntem Zink in erwärmter, mit Wasser verdünnter Zuckersäure, scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches *anderthalb zuckersaures Zinkoxyd* mit 2 MG. Wasser ist. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in seiner eigenen Säure.

Das neutrale *Bleisalz*, von dem bereits die Rede gewesen, ist farblos, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und überschüssiger Säure. Siedendes Wasser nimmt eine sehr kleine Menge davon auf und lässt es beim Erkalten in Form von Blättchen fallen. Bei 120° fängt es an sich zu zersetzen und wird gelb. Mit Salpetersäure erhitzt, entzündet es sich wie Pulver. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus bei gelinder Wärme einen dem des Weinöls ähnlichen Geruch

Mit *Eisen* entwickelt die Zuckersäure Wasserstoffgas, und die Auflösung liefert beim Abdampfen ein Salz, welches zu einer gummiartigen Masse eintrocknet.

Sie löst *Kupfer* und noch besser Kupferoxyd auf; das bläuliche Salz war aber nicht krystallisirt darzustellen.

Mit *Chromoxyd* liefert die Zuckersäure ein sauer reagirendes Salz, welches in farblosen, durchsichtigen Prismen mit schräger Basis krystallisirt.

---

6. *Chinasäure* *).

Durch die Arbeit von *Baup* (vgl. N. Jahrb. B. VI. S. 371) veranlasst, hat Herr Prof. *Liebig* die Analyse der Chinasäure nochmals wieder aufgenommen und zu diesem

*) *Ann. der Pharm.* B. V. S. 14 ff.

Digitized by Google

Behufe die basischen Salze, welche diese Säure mit Kupfer- und Bleioxyd bildet, angewandt.

Das basische chinasaure Kupferoxyd wird am leichtesten, in kleinen, aber regelmässigen Krystallen, erhalten, wenn man chinasauren Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyde zerlegt, mit der Vorsicht, dass etwas Barytsalz im Ueberschusse bleibt. Die klare Auflösung von neutralem chinasauren Kupferoxyde wird sodann mit etwas Barytwasser versetzt und abgedampft; das basische Salz krystallisirt bei dem Abdampfen.

Man muss sich hüten, bemerkt Herr Prof. *Liebig*, einen Ueberschuss von Barytwasser zuzusetzen, denn diese Base, so wie die Alkalien, verhalten sich gegen die Salze der Chinasäure, die durch schwere Metalloxyde gebildet werden, wie gegen die entsprechenden weinsteinsauren Salze, ein Ueberschuss des Alkalis löst nämlich das anfänglich niederfallende Metalloxyd vollkommen wieder auf.

Das basisch chinasaure Kupferoxyd besitzt eine ausgezeichnet schöne grüne Farbe, an der Luft verliert es nichts von seinem Glanze, bei 100° bis 120° verliert es hingegen sein Krystallwasser = 12,83 Proc. und hinterlässt nach wiederholtem Glühen und Anfeuchten mit Salpetersäure 27,62 Procent Oxyd.

Das Salz enthält mithin in 100 Theilen.

59,54 Säure
27,63 Oxyd
12,83 Wasser.

Diess giebt, wenn man die Menge des Kupferoxyds in diesem Salz als doppelt so gross wie in dem neutralen annimmt, für das Atomgewicht der Säure die Zahl 213,58*), welche genau um 1 Atom Wasser kleiner ist, als die von *Baup* angegebene. Die theoretische Zusammensetzung des Kupfersalzes ist demnach:

1 At. Chinasäure =	15 At. Kohlenstoff 18 - Wasserstoff 9 - Sauerstoff	= 215,886	60,001
2 At. Kupferoxyd . . .		99,139	27,527
4 - Wasser		44,995	12,472
		360,020	100,000

*) Im Originale steht durch einen Rechnungsfehler 217,46.

Digitized by Google

und die Chinasäure enthält mithin in ihrer Zusammensetzung 3 At. Wasserbestandtheile weniger, als *Liebig's* frühere Analyse ergeben, und 1 At. weniger als *Baup* gefunden hat.

Die Ursache dieser Verschiedenheiten liegt, nach Hr. Prof. *Liebig*, theils darin, dass die Bestimmung des Krystallwassers im Kalksalze, welches er bei seiner frühern Analyse angewandt, manchen Unrichtigkeiten dadurch ausgesetzt ist, dass dieses Salz in trockener Luft in wenigen Tagen 10 bis 12 Proc. verliert; theils darin, dass dasselbe Salz nach dem Austrocknen noch 2 At. Wasser zurückhält, welche durch Wärme daraus nicht entfernt werden können.

Chinasaurer Kalk von ausgezeichneter Reinheit (von *Jobst* in Stuttgart bezogen) lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

1,146	krystallisirtes Salz	verloren bei 150°	an Gewicht	0,339 = 29,58 Proc. Wasser,
1,074	—	— hinterliessen	0,176	kohlensauren Kalk = 9,2205 Proc. Kalk,
1,264	—	— —	0,203	kohlensauren Kalk = 9,146 Proc. Kalk,
0,624	getrocknetes Salz	hinterliessen	0,146	kohlensauren Kalk,
0,561	—	— —	0,130	— — = 13,059 Proc. Kalk,

woraus sich folgende theoretische Zusammensetzung ergiebt:

	Getrocknetes Salz.			Krystallisirtes Salz.	
Chinasäure	1 At. 215,890	87,006	1 At.	215,890	61,692
Kalk	1 – 35,601		1 –	35,601	
Hydratwasser	2 – 22,495	12,994	2 –	22,495	9,201
Krystallwasser	. . . . .		10 –	112,479	29,107
	273,986	100,000		386,465	100,000.

Das basische Bleisalz besteht aus:

			gefunden:
1 At. Chinasäure	215,890	27,91	27,48
4 – Bleioxyd	557,800	72,09	72,52
	773,690	100,00	100,00.

Digitized by Google

7. *Phosphorweinsäure* *).

Herr Professor *Liebig* hat die Analyse der Weinphosphorsäure wiederholt, veranlasst durch eine Sendung sehr schöner und reiner Krystalle des Barytsalzes, welche ihm von Seiten des Herrn *Pelouze* zugekommen war. Aus den dabei erhaltenen Resultaten geht indess hervor, dass diese Säure nicht als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Alkohol, wie Herr *Pelouze* annehmen zu dürfen glaubte (vgl. Bd. VII S. 338 des N. Jahrb.), sondern als eine Verbindung mit Aether, der Aetherschwefelsäure des Herrn *Magnus* entsprechend (a. a. O. S. 367) betrachtet werden muss. *Liebig* fand nämlich, dass 100 Th. des krystallisirten Barytsalzes bei 200° C 29,15 p. C. Wasser verloren und bei der Verbrennung im Mittel von drei Versuchen 23,51 Kohlensäure und 39,91 Wasser liefern und 60,875 phosphorsauren Baryt hinterlassen, entsprechend

1 At. phosphorsauren Baryt . . .	2806,070	60,695
12 – Wasser	1349,800	29,191
1 – Aether { 4 At. Kohlenstoff .	305,750	6,612
10 – Wasserstoff .	62,398	1,340
1 – Sauerstoff .	100,000	2,162
	4624,018	100,000.

Eine wesentliche Verschiedenheit von der Aetherschwefelsäure tritt aber in der Phosphorweinsäure scheinbar in dem Umstand entgegen, dass die Sättigungscapacität der Phosphorsäure in dieser letztern unverändert geblieben ist, wenn man die Salze derselben nicht als basische betrachten will, was sich allerdings wohl rechtfertigen lassen würde. „Der mit der Phosphorsäure in dem wasserleeren Barytsalze zurückbleibende Aether liesse sich hiermit", meint Herr Proffessor *Liebig*, „wie ein Oxyd betrachten, welches mit dem Krystallwasser des Salzes sein eigenes Krystallwasser verliert, mit dem es Alkohol bildete."

Der Fehler in *Pelouze's* Analyse rührt nach *Liebig* daher, dass er stets getrocknetes Salz zu seinen Versuchen

*) *Ann. der Pharm.* Bd. VI. S. 149 ff.

Digitized by Google

angewandt hat, welches aber mit solcher Begierde Wasser anzieht, dass dessen Gewicht innerhalb weniger Minuten um mehrere Procente zunimmt.

Bei dieser Gelegenheit können wir auch noch die Bd. VII. S. 334 erwähnten Abbildungen der Formen des phosphorweinsauren Baryts, entlehnt von der Kupfertafel zum Maihefte des *Journ. de Chim. méd.* 1833 in dem beigedruckten Holzschnitte nachliefern.

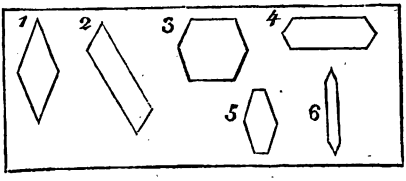


Fig. 1. bezeichnet die primitive Form; Fig. 2. die nämliche mit bedeutender Vergrösserung einzelner Flächen; Fig. 3, 4, 5 und 6 die verschiedenen Abänderungen sechsseitiger Tafeln, in welchen dieses Salz häufig vorkommt.

---

8. *Ueber die chemische Constitution organischer Zusammensetzungen.*

Im vorigen Bande der vorliegenden Zeitschrift ist S. 192 der Vorschlag von *Berzelius* mitgetheilt worden, das *Oleum vini* als Grundlage des Aethers mit dem Namen *Aetherin*, den Aether selbst aber als *Aetherinhydrat* = Ae + Ḣ zu bezeichnen. Neuerdings äussert sich *Berzelius* indess über diesen Gegenstand in folgender Weise*):

„Die Vergleichung der Analysen der Weinphosphorsäure, der Weinschwefelsäure und der Aetherschwefelsäure hat mich in dem Jahresbericht für 1833 zu einer Entwickelung einer Ansicht veranlasst über die Art, wie die zusammengesetzten Atome erster Ordnung in der organischen Natur betrachtet werden sollen. Aus der Zusammensetzung dieser Säuren scheint mir nämlich klar hervorzugehen, dass sie nicht Verbindungen des Aetherins mit Schwefel- und Phosphorsäure seyn können, denn in diesem Falle wäre

*) *Ann. der Pharmacie* VI. S. 173.

Digitized by Google

das Wasser, was man als darin enthalten annimmt, nur chemisch gebundenes Wasser und in den Salzen wäre es Krystallwasser. Da es aber in den weinphosphorsauren Salzen bei 200°, nur zum Theile weggeht, so geht daraus hervor, dass dasjenige, was mit den Elementen des Alkohols zurückbleibt, nicht als Wasser, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff der Verbindung angehört."

„Die von *Magnus* entdeckte Aetherschwefelsäure kommt gerade zur rechten Zeit um dieses zu beweisen; denn ein ätherschwefelsaures Salz wird nicht in weinschwefelsaures verwandelt, indem es ein Atom Wasser verliert, und diese zwei Klassen von Salzen unterscheiden sich von einander auf eine andere Weise, als wie Salze mit mehr oder weniger Krystallwasser. Daraus folgt, wie es mir scheint, unwiderleglich, dass Alkohol und Aether nicht Ae + 2Ḣ und Ae + Ḣ sind, und unsere zeitherigen Vorstellungen müssen daher aufgegeben werden."

„Wenn man versucht, sich eine Idee über die organischen Zusammensetzungen zu bilden, so haben wir bis jetzt nur einen einzigen unleugbaren sicheren und durch unzählige Thatsachen festgestellten Weg: wir müssen nämlich von Vergleichung unorganischer Verbindungen ausgehen. In der unorganischen Chemie ist man übereingekommen, alle Verbindungen *binärisch*, das heisst aus einem positiven und einem negativen Bestandtheil entstanden zu betrachten. So lange wir nur diese beiden Kräfte als Gegensätze haben, werden wir von selbst darauf hingewiesen, in den organischen Zusammensetzungen von gleichem Grundsatze auszugehen. Wir sehen gewöhnlich die Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure als unorganische Verbindungen an und nehmen keinen Anstand jene für ein Oxyd und diese für ein Hydrür *) eines zusammengesetzten Körpers,

*) Will man consequent seyn, so darf man den Cyanwasserstoff nicht sowohl als ein Hydrür des Cyans, sondern vielmehr als ein Cyanür des Wasserstoffes betrachten, indem bei Zersetzung des Cyanwasserstoffs im Kreise der *Volta*ischen Säule der Wasserstoff nicht am positiven, sondern am negativen Pole frei wird, derselbe also hier der elek-

Digitized by Google

Ċ N + O und Ċ N + Ḣ, anzusehen, und, so viel mir bekannt ist, hat nur *Robiquet* die Cyanwasserstoffsäure als eine ternäre Verbindung betrachtet. Hieraus scheint also die Folgerung gezogen werden zu können, dass der Alkohol und der Aether Oxyde eines zusammengesetzten Radicales sind, und zwar Aether Ċ² Ḣ⁵ + O. Aus der Zusammensetzung des Holzgeistes ergiebt sich, dass er das zweite Oxyd des nämlichen Radicals ist = C² H⁵ + O, und wir haben mithin zwischen diesen beiden Oxyden *den* nämlichen Unterschied, wie zwischen Ċu und Cu. Die Aetherarten der Wasserstoffsäuren sind nichts anderes, als die Chlorüre, Iodüre und Bromüre des nämlichen Radicales, denn C⁴ H⁸ + H Cl = Ċ² Ḣ⁵ + Cl, und mit dem Verhalten in der unorganischen Natur ganz übereinstimmend, sind die Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, Verbindungen der Säuren mit dem Oxyde Ċ² Ḣ⁵ O + N̈, Ċ² Ḣ⁵ O + Ā u. s f.; ferner ist das Acetal (Ċ² Ḣ⁵ O)³ + Ā, und der Essigäther verhält sich zu diesem wie Pb Ā zu Pb³ Ā. Diese schöne Uebereinstimmung mit dem, was uns aus der anorganischen Natur durch leichter wahrnehmbare Verhältnisse bekannt ist, scheint zu zeigen, dass wir hier auf keinen ganz unrichtigen Pfad gekommen sind."

„Wir haben also von dem nämlichen Radicale zwei Oxyde; Oxydul, wo 2 At. Radical mit 1 At. Sauerstoff, und Oxyd, wo 1 At. Radical von jenem mit 1 At. von diesem verbunden ist. Die Schwefelverbindung *) fehlt bis jetzt noch; wir haben aber Chlorür, Bromür, Iodür und Sauerstoffsalze (wenn sie so genannt werden können)."

---

tropositive Bestandtheil der Verbindung ist, und nicht dem Sauerstoffe, sondern vielmehr dem Cyan in der Cyansäure entspricht. Der richtige systematische Name der Blausäure wäre demnach *Cyanidum hydricum*, wie auch *Berzelius* selbst in Bd. IV. S. 966. seines Lehrbuches bemerkt. *D.*

*) Diese Lücke ist nun wahrscheinlich auch durch die Untersuchungen von *Zeise*, deren analytische Resultate noch erwartet werden, ausgefüllt worden. (Vgl. *N. Jahrb.* B. VII. S. 73. u. VIII. 146.) *D.*

Digitized by Google

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass wir für organische Zusammensetzungen zwei Arten von Formeln haben müssen, wovon ich die, der wir uns zeither bedient haben, *empirisch* nenne, weil sie nur das einfache Resultat der Analyse, ohne alles Raisonnement darüber, enthält. So z. B. ist die empirische Formel für Aether $C^4 H^{10} O$. Die andere, die ich *rationell* nennen will, drückt die Vorstellung der inneren Zusammensetzung aus; die rationelle Formel des Aethers wäre demnach $\dot{C}^2 \dot{H}^5 + O$; man hat sie seither $C^4 H^8 + \dot{H}$ geschrieben *).

*) Welches die rationelle Formel für Alkohol ist, bleibt aber immer noch unentschieden; hat er daßselbe Radical, wie Aether, so ist er Aetherhydrat $= \dot{C}^2 \dot{H}^5 O + \dot{H}$, und die oben von *Berzelius* berührte Schwierigkeit bleibt dieselbe. Andererseits könnte man auch annehmen, dass das Alkoholradical, ähnlich dem Benzoyl, aus drei Elementen bestehe $= \dot{C}^2 \dot{H}^6 O$, und dass Alkohol ein Oxyd dieses Radicals sey $= \dot{C}^2 \dot{H}^6 O + O$; wir erhielten dann für die Aetherschwefelsäure die rationelle Formel $(C^4 H^{10} + O) + 2 \ddot{S}$, und für die Weinschwefelsäure $(C^4 H^{12} O + O) + 2 \ddot{S}$. Ueberhaupt wird es bei den sauerstoffweinsauren organischen Verbindungen, sowohl basischen, als sauren, immer schwierig seyn, zu erforschen, wie viel vom Sauerstoffe dem Radical angehört und wie viel davon als elektronegatives Element der Verbindung zu betrachten ist; in der Benzoësäure z. B., gehören $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffes dem Radical an, und nur $\frac{1}{3}$ ist (wie die Sache jetzt steht) als säuerndes Princip zu betrachten. *D.* — Die Untersuchungen über das Benzoyl lassen in der That bis jetzt noch immer gar manche wichtige Puncte unerörtert, und die darauf begründeten Folgerungen stehen keinesweges schon so unbezweifelt fest, um als sichere Grundlage durchgreifender theoretischer Betrachtungen dienen zu können. Ist doch das Benzoyl noch nicht einmal isolirt dargestellt, mithin selbst nur hypothetisch. So lang aber diess noch der Fall, werden wir mit grosser Rückhaltung uns hüten müssen, nicht auf neue Irrwege in diesem noch so dunkeln Gebiete zu gerathen. Doch davon ausführlicher bei einer andern Gelegenheit. *D. H.*

Digitized by Google

Verbrennungserscheinungen.

1. *Einige Beobachtungen über den Phosphor,*

von

John Davy *).

Im Julihefte des *Quaterly Journal of Science* für 1829 **) ist eine Abhandlung des Herrn *Thomas Graham über die langsame Verbrennung des Phosphors* enthalten, worin der Verfasser einen Auszug des über diesen Gegenstand bereits Bekannten und nebenbei auch einige von ihm bestätigte merkwürdige Thatsachen mittheilt.

Bevor mir Herrn *Graham's* Abhandlung bekannt wurde, war ich selbst mit einer ähnlichen Untersuchung beschäftigt, deren Resultate ich nun der Oeffentlichkeit übergeben will. Wiewohl die grössere Anzahl dieser Resultate mit denen von *Graham* ziemlich übereinstimmt, so weichen doch einige auch davon ab, und einige wenige sind neu, wie ich glaube.

Es wird als eine wohlbegründete Thatsache angesehen, dass Phosphor im Sauerstoffgase bei einer Temperatur unterhalb 64° F. nicht leuchtet. Herr *Graham* und Dr. *Thomson*, in seinem Systeme der Chemie, haben diese Ansicht aufgestellt; man nimmt daher an, dass der Phosphor sich in Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunctes nicht mit Sauerstoff verbinde. Die Resultate meiner Versuche sind abweichend ausgefallen. In einigen Fällen, wo ich den Phosphor in Sauerstoffgas brachte, welches aus chlorsaurem Kali erhalten worden war, fand im Dunkeln bei einer Temperatur zwischen 60 und 80° kein Leuchten

*) Aus dem *Edinb. new philos. Journ.* Jul. 1833. S. 48 u. ff., übersetzt von *Ad. Duflos.*

**) Vgl. Bd. XXVII. S. 280 ff. unseres Jahrbuchs.

Digitized by Google

Statt. In anderen Fällen leuchtete er sehr schwach, fast noch schwächer als in gewöhnlicher Luft; das Sauerstoffgas hatte dabei im Verlauf einiger Stunden nicht merklich an Volum abgenommen. In noch anderen Versuchen leuchtete der Phosphor sehr hell, zuweilen stossweis, unter abwechselndem Erscheinen und Verschwinden des Lichtscheines, zuweilen aber auch ohne Unterbrechung und mit einer Intensität, welche zwar weit von einer heftigen Verbrennung desselben entfernt war, aber auch so sehr von irgend einer seiner sehr langsamen Verbrennungen abstand, dass der Phosphor durch die dabei entwickelte Wärme schmolz; auch schritt dabei das Aufsteigen des Wassers oder Quecksilbers in die Röhre sichtbar, zuweilen sogar schnell vorwärts, doch gerieth der Phosphor niemals in lebhafte Entzündung.

Von welchen Umständen diese Verschiedenheiten der Wirkung herrühren, bin ich nicht im Stande anzugeben; nur so viel lässt sich sagen, dass sie in keiner Beziehung, weder zu der Reinheit des Gases, zum wenigsten was die Gegenwart von geringen veränderlichen Antheilen atmosphärischer Luft, oder von irgend einer bestimmbaren Verunreinigung anlangt, noch zu den Temperaturgraden, stehen. Die wahrscheinlichste Erklärungsweise der Lichterscheinungen in den angeführten verschiedenen Graden der Intensität ist wohl die, dass sie mit der Bildung verschiedener Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff zusammenhängen, gleichwie die Lichtgrade, welche der Schwefel beim Verbrennen entwickelt; ich bin aber noch nicht im Stande gewesen, mich selbst durch das Experiment von der Wahrheit dieser Ansicht zu überzeugen.

Uebereinstimmend mit den Beobachtungen Anderer habe ich gefunden, dass Phosphor in expandirtem Sauerstoffgase leuchtet und in condensirtem zu leuchten aufhört. Erhitzt man mittelst einer Weingeistlampe den Phosphor im Sauerstoffgas unter einem, durch eine Quecksilbersäule von 16 Zoll vermehrten Drucke, so entwickelt er kein Licht, bis er schmilzt; dann aber verbrennt er flammend

Digitized by Google

und unter Explosion, und der Sauerstoff ist in einem Augenblicke condensirt.

Dr. *Ure* erwähnt in seinem chemischen Wörterbuche, dass Phosphor in trockener atmosphärischer Luft bald zu leuchten auf hört, in Folge der auf dessen Oberfläche entstandenen Decke von Säure, welche ihn vor der ferneren Einwirkung der Luft schützt. Ich habe diess nicht so gefunden. Ein Stück Phosphor, welches über concentrirter Schwefelsäure in einer gemessenen Menge atmosphärischer Luft aufgehängt wurde, fuhr fort zu leuchten viele Stunden hindurch bis, wenigstens war diess anzunehmen, aller Sauerstoff verzehrt war. Derselbe Erfolg fand Statt, als der Phosphor in mit Quecksilber gesperrter Luft, welche zuvor mittelst derselben Säure ausgetrocknet worden war, gebracht wurde; brachte man nach dem Aufhören des Leuchtens ein frisches Stück Phosphor unter die Glocke, so entzündete er sich nicht. Uebrigens war in beiden Versuchen die Lichterscheinung so hell, wie in gemeiner Luft, welche zuvor nicht künstlich ausgetrocknet worden war.

Compression und Expansion waren bei Anwendung von gemeiner Luft von ähnlichem Erfolge begleitet, als wie bei Anwendung von Sauerstoffgas. In einer gebogenen Röhre, unter einem vermehrten Drucke von 90 Zoll Quecksilber-Höhe, gab der Phosphor keinen Lichtschein von sich. Wurde der Versuch in umgekehrter Weise angestellt, so erschien der Phosphor leuchtend und zwar stärker, als unter gewöhnlichem Luftdrucke. Das Volum der atmosphärischen Luft, welches in dem einen Versuche comprimirt, in dem andern expandirt wurde, betrug ungefähr *einen* Kubic-Zoll.

Genau derselbe Erfolg stellte sich dar beim Erhitzen des Phosphors in einer gut verschlossenen Retorte. Der Druck, welcher durch die bei der Entzündung des Phosphors entwickelte starke Hitze hervorgebracht wurde, löschte alsbald die Flamme aus, welche wieder zum Ausbruche gebracht werden konnte, wenn man eine Portion der eingeschlossenen Luft entweichen liess.

Digitized by Google

Wurde Phosphor auf den Teller einer Luftpumpe, unter den Recipienten gelegt und die Luft dann ausgepumpt, so leuchtete er im Dunkeln um so heller, je weiter die Entleerung fortschritt, und es fand in dem fast vollkommenen Vacuum einer guten Luftpumpe keine Verminderung des Lichtes Statt. Wurde die Luft schnell wieder hinzugelassen, so löschte das Licht aus und der Phosphor hörte einige Secunden lang auf zu leuchten.

Als Phosphor in destillirtem Wasser unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht und die im Wasser aufgelöste Luft ausgepumpt, oder ersterer mittelst eines daran befestigten Drahts in die freie Luft aus dem Wasser emporgehoben wurde: so leuchtete er mit verstärkter Helligkeit. Taucht man ihn nun in gemeines Wasser und bringt ihn schnell in die Atmosphäre, so entwickelt er kein Licht. Es liessen sich noch viele andere ähnliche Erfolge anführen, welche zeigen, wie mannigfaltige, scheinbar sehr geringfügige, Umstände einen Einfluss auf den Phosphor ausüben und, in *a priori* nicht zu bestimmender Weise dessen Verbindung mit Sauerstoff und das davon abhängige Leuchten entweder hervorrufen oder verhindern.

In Uebereinstimmung mit den Resultaten aus Herrn *Graham's* Versuchen habe ich gefunden, dass der Dampf von Aether, Terpenthinöl und jedem andern ätherischen Oele, womit ich den Versuch anstellte, das Licht des in gemeiner Luft leuchtenden Phosphors auslöschte. Dampf von Alkohol, Kampfer und Stinkasand bringen bei gewöhnlicher Temperatur denselben Erfolg hervor. Phosphor schmilzt in Kampferdampf, ohne leuchtend zu werden, und kann auch mit Kampfer sublimirt werden, ohne zu entzünden. Der gemischte Sublimat von Phosphor und Kampfer, in der warmen Hand der Luft ausgesetzt, leuchtet nicht bis man ihn reibt, wo er dann glänzend leuchtend wird. Auch in Terpenthinöl kann Phosphor ohne sich zu entzünden gekocht und destillirt werden.

Wiewohl Phosphor sich in reinem Chlorgas entzündet, so hört doch das Leuchten desselben auf, sowohl wenn er Chlordämpfen ausgesetzt, als wenn er über eine wässerige

Digitized by Google

Chlorlösung gehalten wird. Derselbe Erfolg scheint mit Iod- und Bromdämpfen statt zu finden.

Er leuchtet nicht in Salpetergas, auch wenn es mit gemeiner Luft gemischt ist. Wird er in diesem Gas erhitzt, so schmilzt er und zersetzt beim Sublimationspuncte das Gas unter Explosion und Lichterscheinung. Salpeterigsaures Gas, welches mit so viel gemeiner Luft verdünnt ist, dass man es kaum noch durch den Geruch erkennen kann, löscht das Licht des Phosphors aus.

Ammoniak-, Salzsäure-, Essig- und Blausäuredampf scheinen das Leuchten des Phosphors nicht zu verhindern; sie vermehren vielmehr die Helligkeit desselben. Er leuchtet in Kohlensäure- und Salzsäuregas bei Gegenwart auch der geringsten Quantität von atmosphärischer Luft.

Er scheint in Salzsäure-, Kohlensäure- und Wasserstoffgas löslich oder fähig zu seyn, darin zu verdampfen. Denn wenn diese Gase in vollkommen reinem Zustand einige Zeit hindurch über Quecksilber mit Phosphor in Berührung gelassen worden sind, so erscheinen sie leuchtend, wenn sie allein in eine Flasche mit atmosphärischer Luft übergefüllt werden. Dasselbe findet Statt, wenn atmosphärische Luft, welcher durch langsame Einwirkung des Phosphors der Sauerstoff entzogen worden, mit Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung kommt. Der umgekehrte Fall ereignet sich aber, wenn man der atmosphärischen Luft den Sauerstoff mittelst intensiver Verbrennung entzieht; denn in wie grossem Ueberschuss man auch den Phosphor anwende, und zu wie viel wiederholten Malen man ihn im Stickgase sublimire, so erlangt letzteres doch nie das Vermögen beim Hinzumischen von gemeiner Luft zu leuchten, obgleich der Geschmack des Gases den Gedanken nicht aufkommen lässt, dass es keinen Phosphor aufgelöst enthalte.

Herr *Graham* hat die merkwürdige Wirkung, welche die verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen in Bezug auf das Vernichten des Phosphorlichts ausüben, kennen gelehrt. Die Resultate meiner mit diesen Gasen angestellten Versuche stimmen vollkommen mit den seinigen überein. Ich fand, dass ebenso das Wasserstoffgas,

Digitized by Google

welches durch Auflösen von Eisenfeile in verdünnter Schwefelsäure erhalten worden, eine ähnliche zerstörende Wirkung ausübe, obgleich in geringerm Grade. Ein Volum desselben mit 59 Vol. gemeiner Luft gemischt, verhinderte das Leuchten des Phosphors; wurde es noch mehr verdünnt, so verlor es seinen hemmenden Einfluss. Dieser Erfolg rührt wahrscheinlich entweder von der Gegenwart wenigen, dem der Naphtha einigermaassen ähnlichen, Dampfes her, von welchem auch der Geruch des in dieser Weise entwickelten Wasserstoffgases abhängt; oder er wird durch die Gegenwart von etwas Kohlenwasserstoff herbei geführt, welcher aus der *in statu nascenti* vor sich gehenden Vereinigung des Wasserstoffes mit dem Kohlenstoffe des Gusseisens oder Stahls im Augenblicke der Trennung entstanden. Das Resultat der Analyse des Gases, durch Verpuffen mit Sauerstoffgas vermittelst des elektrischen Funkens, fiel besonders für die erste Annahme günstig aus; die Menge des erzeugten Kohlensäuregases war aber so ausserordentlich geringe, dass es nicht möglich war, mit Bestimmtheit darüber zu entscheiden. Der Umstand, dass mit Anwendung sehr reinen Stahles, wie des Clavierdraths, entwickeltes Wasserstoffgas beim Vermischen mit atmosphärischer Luft das Licht des Phosphors nicht auslöscht, spricht für dieselbe Schlussfolgerung.

Einige der beschriebenen Resultate sind in Bezug auf praktische Chemie nicht ohne Interesse. Herr *Graham* hat auf die Anwendbarheit des Phosphors zur Entdeckung sehr geringer Mengen von Kohlenwasserstoff in gemischten Gasen aufmerksam gemacht. In gleichem Maass ist er aber auch anwendbar zur Prüfung von Salzsäure-, Kohlensäure- und Wasserstoffgas auf ihre Reinheit. Bei Gegenwart auch der geringsten Spur von gemeiner Luft wird der Phosphor in diesen Gasen leuchtend erscheinen, wenn dieselben sonst nicht auf eine andere Weise verunreinigt sind. Wie man vermittelst desselben eine Verunreinigung des Wasserstoffes zu entdecken vermöge, welche bis jetzt, wie ich glaube, der Entdeckung ent-

Digitized by Google

gangen, ist bereits gezeigt worden; und er kann demnach auch angewandt werden, um ähnliche Verunreinigungen in anderen Gasen zu entdecken, in welchen der Phosphor bei Gegenwart von gemeiner Luft leuchtend erscheint. Ich habe nicht nöthig, die Vorsichtsmassregel zu erwähnen, welche in Hinsicht auf Bestimmung möglicher Abwesenheit des Sauerstoffgases in irgend einem Gasgemische, worin Phosphor nicht leuchtend wird, erforderlich ist.

Was die Resultate im Allgemeinen anlangt, so sind diese, von der theoretischen Seite betrachtet, ebenfalls nicht ohne einiges Interesse; sie gehören unter die Zahl der dunkleren Erscheinungen der Chemie und sind einigermaassen denen ähnlich, wovon wir im animalischen und vegetabilischen Reiche Zeuge sind, wo während des Lebens und nach dem Tode merkwürdige Veränderungen eintreten, herrührend von der Einwirkung von Umständen, welche wir nicht zu würdigen vermögen, oder vielleicht auch von Substanzen, welche bis jetzt der Entdeckung entgangen sind.

---

2. *Einige Bemerkungen über Bereitungs- und Behandlungsweise des Platinschwammes zum Gebrauch in Döbereiner's Apparat zur Entzündung des Hydrogens,*

von

Rud. Böttger.

Ueber Bereitung und Behandlung des Platinschwammes sind zwar in den neuesten Zeiten die mannigfaltigsten Verfahrungsweisen angegeben worden, doch geht aus allen hervor, dass man, wiewohl in den wesentlichsten Puncten grösstentheils übereinstimmend, dennoch über Manches, der Berücksichtigung gleichfalls nicht Unwerthe, oft ganz verschiedener Meinung ist. Der Eine schlägt z. B. vor, das gefällte Ammoniakplatinchlorür, der anwesenden fremden Metalltheile wegen, mit verdünnter Schwefelsäure, der Andere es mit verdünnter Salpetersäure zu behandeln.

Digitized by Google

Der Eine zieht ungeleimtes, mit Platinsolution getränktes und verkohltes Papier, ein Anderer Asbest, ein Dritter mit Ammoniakplatinchlorür überzogene Platinfolie dem gewöhnlichen, mit feinem Drahte durchflochtenen Schwamme vor u. s. w. In wiefern der Vorschlag des Einen zweckmässiger erscheint, als der des Andern, will ich in der Kürze auseinander zu setzen mich bemühen, zuvörderst aber zeigen, worauf man bei Bereitung nnd Behandlung des *Platinschwammes*, der hinsichtlich seiner Zündkraft, der bequemen Handhabung und der geringen Zerstörbarkeit viel Vorzüge vor anderen Zündkörpern hat, sein Augenmerk besonders zu richten habe. Meinen hier meist nur aphoristisch angedeuteten Beobachtungen und Versuchen lag lediglich das Streben nach Wahrheit und möglichster Genauigkeit zum Grunde; anspruchslos schrieb ich sie nieder, und übergebe sie nachsichtsvollen Beurtheilern zur weitern Prüfung.

Was zuvörderst das *Fällungsmittel* bei Bereitung des Schwammes betrifft, so bediene man sich hierzu stets einer vollkommen gesättigten Lösung des gereinigten Salmiaks in destillirtem Wasser, der man noch ein wenig absoluten Alkohol zusetzen kann. Ebenso nuterlasse man bei Bereitung eines gut zündenden Schwammes nicht, das in *chemisch reiner* Salpetersalzsäure aufzulösende Platinmetall (besonders die Platinfeilspäne, weniger das im Handel vorkommende Platinblech) zuvor mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure (um die etwa mechanisch beigemengten fremden Metalltheilchen, namentlich jede Spur von Eisen, welches aufgelöst so überaus leicht in Verbindung mit Platina durch Salmiakwasser gefällt und der nachherigen Zündkraft des Schwammes hinderlich wird, zu entfernen), hierauf mit concentrirter Salpetersäure auszukocheu, dasselbe sodann durch Digestionswärme aufzulösen, die platinhaltige Flüssigkeit, nachdem sie bis zur Syrupsconsistenz abgedunstet worden, mit chemisch reiner Salpetersäure zu versetzen, hierauf wieder abzudunsten, und erst dann dem vom etwa entstandenen trüben Bodensatz abgegossenen, mit etwas destillirtem Wasser versetzten, roth-

Digitized by Google

bräunlichen Platinchloride die gleichfalls kalt anzuwendende Salmiaksolution hinzuzufügen. Das hierdurch entstehende Präcipitat besitzt eine schön citrongelbe Farbe, sinkt in kaltem Wasser zu Boden, und gleicht hinsichtlich seiner Consistenz dem angefeuchteten Amylon der Kartoffel. Die im Ueberschusse zugesetzte Salmiaklösung entferne man durch vorsichtiges Abgiessen, wasche sodann den Niederschlag mit *ganz kaltem destillirten Wasser zu wiederholten Malen* *) ab, und befeuchte ihn zuletzt noch mit einigen wenigen Tropfen reiner Aetzammoniakflüssigkeit.

Das Ammoniakplatinchlorür wird, in kleinen Quantitäten nach und nach in ganz heisses *Wasser* gebracht, von diesem *vollkommen*, von lauwarmem *weniger*, von ganz kaltem *sehr wenig*, von kaltem und kochendem möglichst entwässerten *Alkohol* aber gar *nicht* aufgelöst. Dass *kaltes Wasser* wirklich einen geringen Theil von Ammoniakplatinchlorür in sich aufzunehmen vermöge, geht schon, ohne erst nöthig zu haben, durch salpetersaures Quecksilberoxydul **) die Anwesenheit desselben nachzuweisen, aus der blassgelblichen Farbe des Spülwassers deutlich hervor. Löste ich das citronengelbe Präcipitat wieder in heissem Wasser auf, so bedurfte ich nach dessen Erkaltung 3 Gewichtstheile gesättigter Salmiaklösung, um aus 4 Gewichtstheilen jenes Wassers das darin enthaltene Metall von Neuem bis auf ein Minimum zu fällen. Man gewinnt überhaupt aus 1 Theile ganz reinen Platinametalls eine an Gewicht ungefähr 3 Mal mehr betragende Menge Platinsalmiak.

---

*) Besonders empfehlungswerth scheint mir ein einmaliges, starkes Erhitzen des Präcipitats in reinem, etwa 80 pro Cent. haltigen Alkohol, sodann ein 3 bis 4maliges Auswaschen desselben in destillirtem Wasser; denn ich habe mich bei strenger Beobachtung dieses Verfahrens stets eines ausgezeichnet schnell zündenden und namentlich gegen Kälte weniger afficirbaren Schwammes zu erfreuen gehabt.

**) In dieser Beziehung *das beste Reagenz*, denn $\frac{1}{100000}$ Platinsalmiak giebt mit demselben eine augenblickliche starke gelbe Färbung, und bald darauf einen Niederschlag; $\frac{1}{100000}$ wird nach wenig Minuten noch deutlich gelb.

Digitized by Google

Nach vorgenommener Destillation sämmtlicher Spülwasser, die ich durch 4maliges Abspülen des Ammoniakplatinchlorürs erhalten hatte (wobei ich bemerken muss, dass kein Alkohol beim Auswaschen des Präcipitats angewandt, wohl aber eine ganz geringe Quantität desselben der wässerigen Salmiaklösung zugesetzt worden), ergab sich folgendes Resultat: das *Destillat* hatte eine wasserhelle Farbe, roch etwas weinartig, reagirte stark sauer, und liess durch Einwirkung hydrothionsauren Gases nicht eine Spur von einem Metalle wahrnehmen. Dass die Flüssigkeit Ammoniak gebunden enthalten musste, war klar; dasselbe trat auch sogleich, nachdem die Säure durch Aetzkali neutralisirt worden war, deutlich hervor. Der in der gläsernen Retoste befindliche *Rückstand* roch überaus stark nach Chlor, und enthielt eine sehr beträchtliche Menge Salmiaks von blassgelblicher Farbe, welche letztere wahrscheinlich von einem geringen Antheile rückständigen Platins herrühren mochte. In einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre ward der Rückstand vollkommen ausgeglüht. Nach gänzlicher Verflüchtigung des Salmiaks blieb nur ein kleiner Theil eines durch die darauf geleitete Löthrohrflamme etwas bräunlich geschwärzten, fest zusammenhängenden Körpers, der darauf geleitetes Knallgas nicht entzündete, in kalter Salpetersalzsäure sich wenig, in heisser fast vollständig auflöste und eine etwas gelbliche Flüssigkeit darstellte, in der sich vermittelst *Ammon. hydrosulphurat.* sehr deutlich Metall nachweisen liess, das ich aber wegen der geringen Quantität des ursprünglich angewandten Platins nicht weiter zu prüfen vermochte.

Bisher bediente ich mich, um vom Ammoniakplatinchlorür fremdartige Metalltheile, die der nachherigen Zündkraft des Schwamms entgegenwirken, zu entfernen, der verdünnten Schwefelsäure; fand aber späterhin, dass ich, wenn statt feiner Platinfeilspäne die Abfälle vom Platinbleche, so wie solches im Handel vorkommt, genommen und die vorerwähnte Verfahrungsart strenge befolgt wurde, nachher weder verdünnte Schwefelsäure noch Salpetersäure anzuwenden nöthig hatte.

Digitized by Google

Das Ammoniakplatinchlorür pflege ich stets mit einem Stäbchen auf *höchst feinen*, um einen Ring von dünnem Eisendraht gewickelten, Platindraht, der sich vorn in einige grössere *Windungen* oder *Gekräusel* endigt, aufzutragen; dann lasse ich die Masse *langsam* (weil durch *schnelle* Erhitzung des Salmiaks einige Platintheilchen mit demselben fortgerissen werden) an der Spiritusflamme trocken werden, und glühe sie hierauf nach und nach, ohne mich des Löthrohrs dabei zu bedienen, an der Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe aus. Ist durch die Hitze aller Salmiak zersetzt und hängt die weissgraue Platinmasse unter sich am Drahte fest zusammen, *dann erst* bestreiche ich die von der Hauptmasse etwas abstehenden und aus derselben hervorragenden 2 oder 3 Platindrahtgewinde, welche die Vorderseite des Schwammes bilden, mit Ammoniakplatinchlorür (nachdem ich zuvor die schon ausgeglühte porose Platinmasse mit äusserst wenig destillirten Wassers befeuchtet) und glühe diese ebenfalls *langsam* aus. Hierbei drehe ich den Schwamm so, dass der Rauch des sich in der Hitze zersetzenden Salmiaks nicht die hinter dem Gekräusel sich befindende Platinmasse zu durchdringen genöthigt ist, sondern halte *diese* unmittelbar über die Flamme und das noch auszuglühende *Gekräusel* nach *oben**). Dass hauptsächlich dieses *Gekräusel* das schnelle Erglühen des Schwammes und das augenblickliche Entzünden des darauf geleiteten Knallgases bewirkt, lehrt die Erfahrung. Ein Schwamm, dem diese wenigen Drahtgewinde vorn *fehlen*, wird zwar durch das auf ihn strömende Hydrogen nach und nach *rothglühend*, bewirkt aber kein augenblickliches Entzünden des Gases; nur wenn das Hydrogen anhaltend und stossweise auf ihn geleitet wird, pflegt er das Gas, und zwar in diesem Falle mit einem ganz schwachen Knalle zu

*) Meine auf *diese* Weise construirten Schwämme zünden, wenn man sie auch einen ganzen Tag hindurch, einer Temperatur von — 10° R. aussetzt und sie hierauf in ein geheiztes Zimmer bringt, in welchem eine Temperatur von + 16° R. herrscht (wo sie sich doch mit Feuchtigkeit beschlagen sollten), fast *augenblicklich*.

Digitized by Google

entzünden, während der mit den *Drathgewinden* versehene unmittelbar das Gas entzündet. Ist nach längerm Gebrauch etwas von der porosen Platinmasse des Schwamms abgefallen (was nicht eigentlich durch das öftere Erglühen desselben, wohl aber bisweilen durch den zu stark auf ihn geleiteten Gasstrom zu geschehen pflegt), so hat man nur nöthig, den Schwamm mit etwas destillirtem Wasser anzufeuchten, das Abgefallene mit einem Stäbchen an seine vorige Stelle zu legen, oder die entstandene Lücke mit dem oben beschriebenen Ammoniakplatinchlorür auszufüllen, und hierauf den Schwamm von Neuem wieder langsam auszuglühen. — Zur Verpackung der Schwämme eignet sich vorzüglich ganz reine *Baumwolle*, keineswegs aber die etwas thierisches Fett enthaltende *Schafwolle*.

Aeusserst feiner *übersilberter Kupferdrath* (womit man die Guitarrsaiten zu umspinnen pflegt), den ich mit Ammoniakplatinchlorür umgab und vorsichtig glühte, entzündete, selbst wenn er noch etwas warm war, *höchst selten* das darauf geleitete Hydrogen und konnte, weil er auch schon durch die Vereinigung mit Ammoniakplatinchlorür in der Flamme bei aller Vorsicht fast gänzlich zerbröckelt wurde, *gar nicht* als Zünder gebraucht werden.*) Höchst feiner *Eisendrath* verhält sich hinsichtlich seiner Zündkraft *weit besser*. Flocht ich solchen in mehrere Windungen durcheinander, befestigte ich alsdann, wie gewöhnlich, *vorn*

*) Ein überaus schönes Farbenspiel stellt sich dem Auge dar, wenn man mehrfach durch einander gewundenen, feinen, übersilberten Kupferdraht mit Ammoniakplatinchlorür überzieht und *langsam* und *mit Vorsicht* über einer Weingeistflamme ausglüht. Bewegt man den Draht von der äussersten Spitze der Flamme langsam nach unten zu, so bemerkt man in dem gefärbten Lichtkegel die feinsten Abstufungen zwischen braun, roth, violet, dunkelblau, hellblau und grün. Hält Jemand während des Ausglühens die Hand flach hinter den Draht, so erscheint dieselbe, aus einer Entfernung von 8 Fuss betrachtet, äusserst schön hellgrün. Wenn man den Draht langsam von oben nach unten durch eine *Oelflamme* bewegt, so fallen die Farben etwas dunkler aus.

Digitized by Google

feinen *Platinadrath*, und umgab ich alles, wie oben erwähnt, mit Ammoniakplatinchlorür (jedoch mit der Vorsicht, dass selbst der geringste Antheil Eisenoxyd von einer möglichen Vereinigung mit der äussersten obern Schicht der Platinmasse abgehalten wurde), so fand ich nach dem Ausglühen den auf diese Weise bereiteten Schwamm, auch wenn ich ihn eine ganze Woche bei mittlerer Temperatur ungebraucht liegen gelassen hatte, noch *sehr gut zündend*, nur dass er, da das schwammige Platin weniger dem Eisen- als dem Platindraht adhärirt, leichter der Zerstörung unterworfen war. Ungeleimtes, mit Platinchlorid getränktes (besser, mit durch destillirtes Wasser verdünntem Ammoniakplatinchlorür über und über befeuchtetes) *Fliesspapier* giebt zwar, nach vorsichtig angestellter Vorkohlung, wie schon mehrere Chemiker beobachtet haben, einen trefflichen Zünder, ist aber wegen mancherlei Unbequemlichkeiten, die sich bei dessen Anwendung zu *Döbereiner's* Feuerzeug in den Weg stellen*), auch weil es schneller als der gewöhnliche Platinschwamm Feuchtigkeit aus der Atmosphäre anzieht, nicht wohl zu empfehlen. *Platinfolie* (noch einmal so stark als Blattgold), die ich mit einer Nadel durchlöcherte, mit Ammoniakplatinchlorür bestrich und langsam ausglühete, bewährte sich zwar als ein guter Zünder des Knallgases, erkaltete aber wegen ihrer geringen Masse sehr bald, und konnte oft schon nach Verlauf von 12 Stunden nicht mehr durch einen anhaltend auf dieselbe gerichteten Hydrogenstrom (leichter bei schwacher Erwärmung) zum Glühen gebracht werden.

Durch die jüngst von mir gemachte Beobachtung, dass mit Ammoniakgas vermischte atmosphärische Luft eine stark depotenzirende Wirkung auf den Platinschwamm aus-

*) Die Metall- oder Glaskapsel, worin man die platinhaltige Kohle oder Asche aufzubewahren pflegt, beschlägt sich beim Entzünden des Gases überall mit Feuchtigkeit, und theilt diese der Asche mit, wodurch sie öfters unbrauchbar wird, oft wird sie auch, wenn man sie gleich mit einem Drahtkörbchen umgiebt, von dem auf sie geleiteten Knallgasstrom umhergestreut.

Digitized by Google

übe, und besonders durch die hierauf Bezug habende inhaltreiche Nachschrift des Herrn Professor *Schweigger* angeregt, setzte ich meine Versuche über Platinschwamm fort, wobei ich mir vorzüglich angelegen seyn liess, zu erfahren, welche Körper *überhaupt*, und unter diesen, welche *mehr* oder *minder* nachtheilig auf die Zündkraft des Schwamms einwirken. Ich werde diese, noch nicht ganz vollendete, Arbeit späterhin mittheilen.

Vermischte Notizen.

1. *Nachträgliche Bemerkungen über den Silber-Kies,*

von

Aug. Breithaupt *).

Gestrigen Tages sah ich in der Mineralien-Sammlung des Herrn Bergrath Ritter *Freiesleben* dieses Mineral in einigen sehr ausgezeichneten Drusen, welche derselbe anhangsweise zu dem Schwefel-Kiese geordnet hatte. Diese Drusen waren überaus schön bunt angelaufen, und es sollen auch dergleichen unter dem Namen *bunte Kiese* in Johann-Georgenstadt schon seit langen Jahren bekannt seyn, weil sie immer einen besondern Silberreichthum zeigten. Zwei Drusen sind von der Grube *Neu Leipziger Glück*. Die Krystalle sind klein und zeigen *ganz die regelmässige Zusammensetzung der spanischen Aragone*, nur dass die Prismen ganz niederig, mithin tafelartig erscheinen. Dergleichen Tafeln sind wieder zellig übereinander gebaut und sitzen auf sogenanntem Leberkies auf, der sie wegen seiner Verwitterbarkeit sehr gefährdet. Herr B. R. *Freiesleben* besitzt noch ein Stück, der Abänderung sehr ähnlich, die ich bereits beschrieben habe, welches auch von Johann-Georgenstadt seyn soll. — Es giebt also überhaupt nun schon drei Varietäten des *Silber-Kieses*, und vielleicht ist derselbe nicht so selten als man bisher glauben mochte, wenn man nur die Sammlungen besonders die älteren recht durchforschen wird.

Freiberg, am 10. Aug. 1833.

*) Vgl. S. 289.

Digitized by Google

2. *Morphingehalt des Mohnsamens.*

„Herr *Accarie*, Apotheker zu Valence, hat uns so eben angezeigt," berichtet Herr *Julia-Fontenelle* im *Journ. de Chim. méd.* (Jul. 1833. S. 431.), „dass er von 6 Pfund weissen Mohnsamens, durch Infundiren mit kochendem Wasser, 250 Grammen Extract von Pillenmassen-Consistenz erhalten habe. Dieses Extract besass einen schwachen Opium-Geruch. Es wurde in einer hinreichenden Menge Wassers aufgelöst und mit 2 Unzen reiner Magnesia gekocht; als der wohl ausgewaschene und getrocknete Bodensatz hierauf mit kochendem Alkohol behandelt wurde, nahm derselbe Morphin daraus auf. Beim Verdampfen des Alkohols erschienen auf der Oberfläche der Flüssigkeit einige Oeltropfen, welche durch Filtriren sich leicht abscheiden liessen. Die Menge des in dieser Weise erhaltenen Morphins betrug 30 Gran oder 5 Gran per Pfund."

---

3. *Quellsäure und Quellsatzsäure.*

Ueber diese, bereits S. 283 angedeutete, neue interessante Entdeckung des berühmten schwedischen Chemikers findet sich in den *Ann. der Pharm.* Bd. VI. Hft. 3. S. 241 eine vorläufige briefliche Mittheilung. *Berzelius* fand diese Säuren, *Acidum crenicum* und *apocrenicum*, von denen die letztere sich aus der erstern nach Art der Extractabsätze bildet, im *Porla*wasser, welches daran so reich ist, dass es gelb davon gefärbt zu Tage kommt. Sehr wahrscheinlich bilden diese Säuren einen allgemein verbreiteten Bestandtheil der meisten Quellwasser. Man gewinnt sie am leichtesten aus dem Ocherabsatze der Eisen haltigen Wasser, durch Kochen desselben mit Aetzlauge, bis der Ocher die flockige Beschaffenheit des Eisenoxydhydrats annimmt und nicht mehr mit durch das Filter läuft. Ausführlicher davon an einer andern Stelle; hier nur noch die Bemerkung, dass die Quellsäure sich auch im vermoderten Holze findet, in Verbindung mit einer andern Säure, die der Quellsatzsäure analog, aber damit nicht vollkommen ident ist. Denselben analoge, obwohl ebenfalls nicht vollständig damit übereinstimmende Säuren sind ferner diejenigen, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Humus, Holzkohlen, Gusseisen u. s. w. erhält.

Digitized by Google

Zur organischen Chemie.

Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper,

von

Dr. *Reichenbach.*

Fünfzehnte Fortsetzung.

Ueber die Heilwirkungen und die Bereitung des Kreosots.

Als ich meine wenigen Blätter über die Heilwirkungen des Kreosots (im 2ten Hefte dieses Bandes) niederschrieb, hatte ich keine andere Absicht, als denjenigen Chemikern, welche Aerzte sind, einige Andeutungen hierüber aus dem beschränkten Umfange meiner eigenen Erfahrungen mitzutheilen. Wenn ich als Nichtarzt mich über Krankheitssachen medizinisch-technisch nicht auszudrücken weiss, so hoffte ich, dass man mir diess nachsehen werde, ohne darum den Werth des Gegenstands an sich geringer zu achten. Alle Aerzte, welchen die Geschichte der Arzeneikunde nicht fremd ist, wissen wohl, dass sie sehr oft die edelsten Medicamente nicht dem Nachdenken und dem Studium, sondern dem Zufalle, den Wilden, den Hirten, wo nicht gar alten Weibern verdanken; und so hoffte ich, würden sie vielleicht auch aus meiner Hand einige Beobachtungen, die ich bei meinen Untersuchungen über die empyreumatischen Substanzen machte, anzunehmen nicht unterlassen. Wenigstens wollte ich nicht aus irgend einer falschen Scham der Welt *Thatsachen* vorenthalten, die ich hier gesammelt hatte und die zum Vortheil und zur Rettung

Digitized by Google

No. 16

für viele unglückliche Leidende benützt werden konnten. So gab ich meine Krankengeschichten im schlichten Gewande der Erzählung aus Laienmunde hin, und dachte dabei *sapienti pauca*! Ich wiess hin auf eine ausserordentliche arzeneiliche Wirksamkeit, welche dem Kreosot innewohne, hielt es aber weit ausserhalb meiner Kenntnisse und meines Berufes, die Art, die Grösse, die Richtung, den Umfang dieser Wirksamkeit bestimmen oder auch nur verfolgen zu wollen. So glaubte ich, wenn ich sie dem ärztlichen Publicum übergeben haben würde, mich für immer davon zurückziehen zu können und zu müssen.

Diese Hoffnung scheint zu meinem Bedauern nicht so schnell in Erfüllung gehen zu können, als ich meinte; denn kaum aus meiner Feder geflossen, sehe ich meine Mittheilungen einen Widerstreit der Meinungen erregen, dessen ich mich bei Weitem nicht versah. Während an dem einen Orte die Aerzte hoch erfreut sich bezeigen über die *Wirkungen*, die sie mit dem Kreosot hervorbringen, klagen sie an einem andern Orte, dass es mehr Uebles als Gutes erzeuge und setzen am Ende wohl gar Zweifel in die Wahrhaftigkeit meiner Angaben. Der Grund hiervon kann offenbar in nichts Anderm liegen, als in abweichenden Methoden, nach welchen der Eine und der Andere die Kräfte des Kreosots in Anspruch nahm; und diess wird mich zwingen, wie ungern ich es auch thue, und wie wenig es mir, bei meiner Unkenntniss in der Heilkunde, auch wohlanstehen mag, dennoch über einige Details im Verfahren und in der Anwendung des Kreosots einige Worte zu wagen. Ich sehe mich ganz gegen meine Neigung und einzig aus dem Grunde dazu gezwungen, die Wahrhaftigkeit meines Wortes gegen erhobene Anfechtungen zu beschützen.

Man hat an vielen Orten von der *Aqua Binelli* eine so günstige Meinung gefasst, dass man das Kreosot in Substanz anzuwenden im Anfange fast für unnöthig hielt, und alle Heilwirkungen desselben mit blosem Kreosotwasser bewirken zu können glaubte. Meine Angaben zeigten zwar, dass dasselbe in vielen Fällen in der That ausreiche, Geschwüre, Flechten und Verwundungen zu heilen; jedoch

Digitized by Google

ist diess durchaus *nicht immer* der Fall. Das Kreosotwasser enthält nur ungefähr ein Achzigtheil Kreosot, und man könnte folglich, nach gemeiner Art zu schliessen, auch nur ein Achzigtheil der Wirkung davon in Anspruch nehmen. Wenn es nun aber auch, von anderen Gesichtspuncten ausgegangen, verhältnissmässig stärker wirkt: so ist seine Kraft doch immer ohne allen Vergleich geringer und in hartnäckigen Fällen durchaus unzureichend, manche Uebel zu besiegen. Man erkennt diess leicht daran, dass die Geschwüre in einen stagnirenden Zustand gerathen, in welchem sie zwar bei Behandlung mit Kreosotwasser nicht schlimmer werden, aber auch im Bessern nicht fortschreiten, sondern in einem schwebenden ungewissen Zustande sich erhalten. Gestaltet ein Fall sich auf diese Art, so muss man durchaus mit purem Kreosot einschreiten.

Den Wirkungen nach, die ich von der *Aqua Binelli* lese, verglichen mit denen, die ich am Kreosotwasser beobachtete, bin ich des Dafürhaltens, dass das Letztere ungefähr die doppelte Stärke des Erstern besitze, und folglich in dem Erstern ein Theil Kreosot in 150 bis 160 Theilen Wasser enthalten seyn möchte. Hiernach werden die Aerzte die Kraft und die Anwendbarkeit des Kreosotwassers abzumessen wissen.

Das Kreosot in Substanz bewirkt, unter Umständen und in einem gewissen Maass angewendet, etwas Entzündung, die jedoch leicht wieder heilt. Auf diesen Umstand wurde von den hiesigen Aerzten in der Art Rücksicht genommen, dass sie bei Geschwüren, sobald Entzündung eintrat, mit der Anwendung des Kreosots Pause machten, den Wunden ein paar Tage Zeit gönnten, innerhalb deren sich die Entzündungen unter einer blosen Bedeckung mit Fett beruhigten, dann aber aufs Neue Kreosot auftrugen, soferne der Zustand der Wunde es erheischte. Kam es dann wieder bis zur Entzündung, so hielten sie wieder ein, und setzten dieses alternirende Verfahren so lange fort, bis das Bösartige der Geschwüre besiegt, grüner Eiter in weissen, blaues oder weisses Fleisch

Digitized by Google

in rothes verwandelt und die krankhaften Stellen auf den guten Weg gebracht waren.

Hierbei beobachteten sie noch weiter *die* Weise, dass sie, eben weil das Kreosot zu Hervorbringung von Entzündungen Neigung zeigt, bei Geschwüren am liebsten gleich im Anfange dasselbe am stärksten auftrugen, ohne Beachtung des kurze Zeit hindurch ziemlich empfindlichen Schmerzes. Dieser Schmerz ist auch ganz im Anfange weit weniger stark, manchmal selbst unbedeutend, steigt aber in der Folge schnell, wie frische Lebensthätigkeit in die erkrankten Stellen durch das Kreosot zurückgerufen wird, und wie sie sich zu bessern beginnen. Man thut schon desshalb wohl, gleich im Anfang etwas nachdrücklich zu Werke zu gehen, so lange der Kranke das Arzeneimittel noch leicht erträgt. Die Abgränzung des todten oder kranken Fleisches vom Gesunden erfolgt meist ziemlich schnell, in wenigen Tagen, öfters schon über Nacht. Die Speckhäute lösen sich in wenigen Tagen meist ab und die hiesigen Aerzte tragen dann immer so lange Kreosot auf, bis alle Theile der Wunde gutartig geworden und kein Fleck mehr vorhanden ist, der noch bösartig geblieben. Diess thun sie bisweilen selbst unbeachtet schon eingetretener Entzündung, wofern diese noch nicht excessiv geworden. Manchmal variiren sie auch in der Weise, dass sie Kreosotsalbe, eine Mischung von Talg mit Kreosot, in Pflasterform auftragen, und diess öfters erneuern, aber nicht über den Zeitpunct hinaus fortsetzen lassen, wo Entzündung überhand nimmt. So wie aber der Zweck erreicht ist, gutartige Beschaffenheit der Wunde zurückzubringen, so eilen sie, zu gelinderen Mitteln zurückzugehen. Sie geben dann nur noch Kreosotwasserumschläge, oder suchen wohl bisweilen durch Mithülfe von Blei das Trocknen der Wunde zu unterstützen. Wenn einmal eine gesunde Röthe der Wunde eingetreten ist und frische reichliche Fleischwärzchen sich gebildet haben, was in wenigen Tagen zu erfolgen pflegt, so ist die Hauptwirkung des Kreosots vollbracht, und die Genesung lässt sich nun ohne weitere Anwendung desselben mit bekannten Mitteln beendigen. In

Digitized by Google

der Regel bewirkt man sie aber hier blos mit fortgesetzten Kreosotwasserumschlägen ohne alles Weitere.

Auffallend ist vielleicht der Umstand, dass wenn die Speckhäute in den ersten Tagen sich von den Geschwüren ablösen, und diese rein zu werden beginnen, immer mehr oder minder starke Blutungen eintreten; meist sind sie schwach, wir haben aber auch Fälle hier gehabt, wo sie sehr bedeutend wurden und bis zu 8 oder 10 Unzen Blut stiegen. Diess scheint im geraden Widerspruche mit der blutstillenden Kraft der *Aqua Binelli* zu stehen. Die Ursache, warum bei einem so bedeutenden Umschwunge der localen Thätigkeiten in einem alten, Jahre lange angedauerten Geschwüre, das nun plötzlich in entgegengesetzter Richtung seinen Heilungsweg anzutreten gezwungen und dabei aller bisherigen speckigen Hüllen auf einmal beraubt wird, Blutungen eintreten müssen, werden die Aerzte nicht von Blansko aus erklärt zu wissen begehren. Gerade diese Erscheinung betrachten wir aber hier als den sichern Vorboten der Reconvalescenz. Trotz der Blutungen, wenn noch bösartige Stellen in den Geschwüren sichtbar werden, streichen die hiesigen Aerzte pures Kreosot in die Wunden und auf die verdächtigen Stellen; der Schmerz ist dann sehr heftig, aber bald vorübergehend, und sind nur die Flecken alle muthig besiegt, so erfolgt dann gründliche Heilung ohne weitere Anwendung von purem Kreosot sicherlich. Es genügt dann, Kreosotwasserumschläge aufzulegen, denen man nach Umständen erst etwas Kreosot noch beimengen, die man aber später successive so schwächen kann, dass zuletzt nur reines Wasser in Anwendung kömmt, auch wohl nur gewöhnliches Fett aufgetragen wird, welches die Heilung vollendet.

Ist das äussere Leiden complicirt mit einem innern, oder der Reflex eines solchen: so weiss der Arzt in seiner höhern Kenntniss weitern Rath zu holen.

So wie man mit Kreosot über den Eiter von Geschwüren mit dem Pinsel hingleitet, so wird er augenblicklich weiss und coagulirt, wie von salpetersaurem Silber. Diess rührt her von der dem Kreosot ausgezeichnet inne-

Digitized by Google

wohnenden Fähigkeit den Eiweissstoff schnell zum Gerinnen zu bringen. (Vgl. N. Jahrb. Bd. VII. S. 14.) Bei torpiden fungosen Geschwüren erfolgt dann aber nicht Verflüssigung und darauf Schorfbildung, sondern Eintrocknung der hautlosen organischen Gebilde; die Fleischpapillen nähern sich dann der normalen Beschaffenheit mehr, die fungosen Wucherungen verkleinern sich, das Secret nimmt an Menge stufenweis ab, der Eiter wird gutartig, und von den Rändern aus schreitet die Narbenbildung fort der Mitte zu.

Eine Person hier, die mit syphilitischen Schankergeschwüren am ganzen Leibe, an Armen und Füssen bedeckt war und seit mehreren Jahren daran litt, machte sich selbst ihre Heilmethode, die sie so beschrieb: In die einzelnen ausgefressenen Vertiefungen gab sie Kreosot hinein, und liess es dann vertrocknen. Um die Ränder herum bildete sich in wenigen Tagen eine trockne Haut, die sie dann ablöste. Unter derselben fand sie die schwürige Stelle merklich verkleinert. Auf diesen Fleck tupfte sie sie aufs Neue Kreosot und überliess es wieder einige Tage der Ruhe. Die eingetrocknete Haut bildete sich aufs Neue darüber; sie zog sie nun wieder ab und fand die eiternde Stelle wieder verkleinert, betupfte sie nun abermals, und so zog sich das Uebel in immer engere Kreise zurück, bis es am Ende ganz verschwand. Auf diese Weise fuhr sie fort, ihre ganze Körperfläche zu heilen, ohne irgend eine Entzündung zu erregen,

Die Nachrichten nun, die von verschiedenen Seiten bei mir einliefen, selbst von berühmten Aerzten, dass einerseits das Kreosot wirkungslos befunden worden, anderseits, dass es zwar in den ersten Tagen günstigen Anfang hervorgebracht, darauf aber Entzündungen erregt und das Uebel ärger gemacht habe, als es zuvor gewesen sey, finden ihre natürliche Erklärung in dem Erörterten. Auf der einen Seite hat man an das Kreosotwasser zu grosse Anforderungen gemacht, denen es nicht gewachsen ist; anderseits hat man dann das pure Kreosot zu heftig und zu anhaltend in Thätigkeit gesetzt und ist in das andere Ex-

Digitized by Google

trem übergegangen. Es ist in der Anwendung des Kreosots eine gewisse Weise nach Umständen einzuhalten, die mit seiner Natur und Wirksamkeit in einem angemessenen Verhältnisse steht, und über welche ich als Nichtarzt in meiner Abhandlung nichts zu sagen wagte, auch nie gewagt haben würde, wenn mich nicht Nachrichten dazu genöthigt hätten, die geeignet wären, die gewiss ausserordentlichen Heilkräfte des Kreosots zweifelhaft und meine Angaben wohl gar unglaubwürdig zu machen. Um sie zu erreichen, ist ein gewisser Mittelweg zwischen schwacher und heftiger Einwirkung, abgemessen nach Umständen und Stadien des Heilungsverlaufes, nothwendig, und da meine hiesigen, aller höhern wissenschaftlichen Bildung ermangelnden Leutchen ihn von selbst, ohne alle äusere Weisung, so leicht und schnell gefunden haben: so konnte ich nur glauben, dass es jedem andern Arzt ein Geringes sey und dass es sich von selbst ergebe, ihn zu treffen und einzuschlagen.

Viele Aerzte haben damit den Anfang gemacht, womit wir hier in gewissem Sinn aufhörten, nämlich mit der Lungensucht. Wer meine Abhandlung mit einiger Aufmerksamkeit gelesen hat, und wem, wie allen Aerzten, bekannt ist, wie leicht man sich in der Diagnose der Lungensucht täuschen kann, dem wird nicht entgangen seyn, dass ich in meinen Ausdrücken die hier nöthige Vorsicht und Zurückhaltung nicht unterliess. Ich gab die Krankheitssymptome an, und bemerkte, dass die Kranken nach diesen für lungensüchtig *gehalten*, für lungensüchtig *betrachtet* worden seyen; ich hatte auch genugsam auf die Mangelhaftigkeit höherer medicinischer Kenntnisse der hiesigen Aerzte aufmerksam gemacht, um jeden Sachkenner in den Stand zu setzen, den Werth ihrer Aussprüche bei tieferen Leiden abschätzen zu können. Ich selbst bin noch viel weniger als sie im Stande, die wahre Natur einer Krankheitserscheinung zu beurtheilen. Was ich also über Lungensucht und über Heilung derselben mit Kreosot sagte, gab ich mit dem mir ziemenden Misstrauen hin und war weit entfernt zu

Digitized by Google

ahnden, dass die wenigen einzelnen Fälle, die ich erzählte, mir so ausgelegt werden könnten, als hätte ich die Versicherungen ausgesprochen, mit Kreosot würde von nun an die Lungensucht geheilt werden. Ich habe nichts gethan als hier gemachte Versuche und *Thatsachen* aufgezählt, aus denen einige Hoffnung hervorgeht, dass sich im Kreosot ein Heilmittel für die Lungensucht finden *könnte*. Während ich auf der einen Seite diese Hoffnung hier wiederhole und die Aerzte bitte, die Sache zu prüfen, verwahre ich mich anderseits feierlich gegen jedes weitere mir in den Mund gelegte Wort. Unter allen antiseptischen Mitteln scheint sich das Kreosot als das wirksamste und zugleich am wenigsten nebenschädliche anzukündigen, und folglich auf den ersten Rang in dieser Klasse von Medicamenten zu aspiriren. Wenn nun äusserer Fäulniss so energisch, wie wir sehen, durch dasselbe begegnet wird, wenn ferner die inneren Fälle, die ich angegeben, sie mögen nun wirkliche Lungensuchten gewesen seyn, oder nicht, damit durch innerliche Gabe leicht und schnell geheilt worden sind; wenn endlich die *Aqua Binelli* innerlich gegeben in den zweiten Wegen Heilwirkungen darthut: so scheint in der That die Heilung entschiedener Lungensuchten nicht so sehr ausser den Gränzen der Möglichkeit zu liegen. Ueber mehrere Versuche, die anderwärts damit ohne befriedigenden Erfolg gemacht worden seyn sollen, höre ich vorläufig nur so viel, dass in den ersten drei Tagen sich eine Menge günstiger Symptome eingestellt, der Eiterauswurf sich auffallend vermindert haben und bedeutend gutartiger geworden seyn soll. Später aber soll sich die dadurch erweckte schöne Hoffnung wieder getrübt und endlich ganz verloren haben, indem die Kranken dem Ersticken nahe gekommen seyen. Man sieht also hieraus vordersamst, dass das Kreosot vom Magen aus die Lungen wirklich erreicht, und zwar schnell; sollte aber hier nicht, wie bei den äusseren Geschwürfällen, vielleicht die Einwirkung auch in Lungenleiden eine abgemessene Lenkung verlangen, in der Art, dass die im Beginn

Digitized by Google

hervorgetretenen günstigen Erscheinungen zur Fortdauer gebracht würden? Diess wird Geschicklichkeit und ein feines Urtheil erfordern, hat aber gewiss in Betracht dessen, was bereits hier geleistet worden, einen nicht geringen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich. — Da das Kreosot eine mässig flüchtige Substanz ist, wie diess schon ihr durchdringender Geruch zeigt, mehr aber noch ihre Verdunstung aus offenen Gefässen: so möchte ich mir fast die Frage erlauben, ob es nicht dienlich seyn dürfte, den Lungenkranken in eine mit Kreosotdampf geschwängerte Atmosphäre zu setzen? Dieses wäre sehr leicht dadurch zu bewerkstelligen, dass man einen Bogen Papier mit Kreosot überstrichen frei in dem Aufenthalts- oder Schlafzimmer des Kranken aufhinge. Die ganze Luft erfüllte sich dann sogleich mit Kreosot; und wenn man das Papier, welches alle Tage Morgens und Abends nach dem Vertrocknen wieder frisch getränkt werden könnte, beständig befeuchtet erhielte: so bekäme der Leidende mit jedem Athemzug eine kleine Menge von Arzenei auf sein krankes Organ. Dass die gesunden Theile der Lungen den Kreosotdampf, in so weit er vermöge seiner Tension bei gewöhnlichem Luftzustand emanirt wird, ohne Nachtheil aushalten können, kann ich aus eigener Erfahrung versichern, indem ich in einem Zimmer arbeite und im daneben liegenden, beständig offenen schlafe, in welchem durch Ungeschicklichkeit eine ganze Flasche Kreosot zerschlagen und auf den Boden ausgeschüttet worden, in das Holz und die vielen Ritzen und Fugen desselben hineingelaufen ist, und von da aus wochenlang einen sehr durchdringenden Geruch verbreitet hat. Ich habe mich nicht daran gekehrt und nicht die mindeste Ungemächlichkeit in den Lungen davon empfunden, ungeachtet ich Tag und Nacht aus dieser Atmosphäre fast gar nicht herauskam und noch jetzt diese Zeilen darin schreibe. Es scheint also von dem Geruche kein Nachtheil zu fürchten zu seyn, und der Versuch könnte daher leicht und ohne Gefahr angestellt werden. Wenn damit auch nicht auf den Grund der Lungengeschwüre gedrungen werden könnte, so würde man doch gewiss wenigstens ihre Ränder erreichen,

Digitized by Google

was in allen jenen Fällen schon zureichend werden könnte, wo es öfters schon ausreicht, dass man der Natur in den rechten Weg nur einzulenken behülflich werde, den sie dann, hat sie ihn nur einmal erfasst, ohne weitere Zuthat rasch und gerne selbst fortwandelt.

Was ich neuerlich von der *Aqua Binelli* erfuhr, die ich bei meinen anfänglichen Untersuchungen über das Kreosot nicht kannte, musste mich begierig machen zu erforschen, ob das Kreosotwasser eben so wie jene blutstillende Eigenschaften besitze. In der That bewährte es diese auf eine ganz glänzende Weise, wie aus einigen hier angehängten Krankengeschichten hervorgehen wird, und in einem Grade, der dem *Binelli*'schen Wasser wohl den Rang streitig machen wird. Neben dem, dass das Kreosot bei Verwundungen das Blut sehr kräftig stillt, zeigt es die treffliche Eigenschaft, Fäulniss nicht nur da, wo sie eingetreten ist, zu bekämpfen, sondern auch da, wo sie bevorsteht, ihr den Eintritt durchaus zu verwehren, ganz ähnlich seiner Wirkung auf das todte Fleisch. Nichts in der Welt scheint mit gleicher Efficacität wider den Brand zu wirken, wie das Kreosot. Diess ist ganz unschätzbar für die Verwundeten auf Schlachtfeldern, wo mehr als die Hälfte der Gefallenen an Verblutung und Brand stirbt, blos weil es an einem kräftigen Mittel gebricht, beiden für den Augenblick und schnell genugsam vorzubeugen, bis die vorhandenen Aerzte Zeit gewinnen, zu Hülfe zu kommen. In diesem Betrachte verdient gewiss das Kreosot die grösste Aufmerksamkeit der Staatsverwaltungen und der Militärbehörden.

Unter den guten Eigenschaften des Kreosots scheint mir, wenn ich sie anders recht verstehe, auch die noch bemerkenswerth, dass es bei äusseren Fällen, wie in der Psora, nicht zurücktreibend wirkt, wie Quecksilber und einige andere Mittel. Wir haben hier mehrmals schon die Beobachtung gemacht, dass Krätzen, Flechten und dergleichen Uebel, wenn sie durch Kreosot geheilt wurden, in einzelnen Fällen wiederkehrten, selbst wenn zugleich Laxative oder Schweissmittel gegeben wurden. Einmal hatten wir selbst einen Fall, wo ein solches Geschwür, während es

Digitized by Google

heilte, gleich unter der heilenden Fläche wieder neue kleine Bläschen trieb. Wiederholte man dann die Behandlung mit Kreosot und verstärkte dabei die ableitenden anderen Mittel, so erfolgte nun erst wirkliche und dauerhafte Heilung. Von keinem einzigen unserer Patienten ist uns irgend eine nachtheilige Nachwirkung bekannt geworden. Das Kreosot also, sollte ich glauben, dient nächst seiner fast rein chemischen Wirkung wider die Fäulniss, zu nichts, als die Lebenskraft, die auf fauligen Geschwürstellen tief gesunken ist, auf eine eigenthümlich energische Weise zur Thätigkeit wieder aufzufordern, ohne sonst etwas Anderes dazu zu thun — dann aber, wenn diese heftige Aufforderung zu lange fortgesetzt worden, wie bei aller Ueberreitzung, zur Entzündung zu führen, welche man nun freilich vernünftiger Weise nicht überhand nehmen lassen darf, eben weil es Ueberreitzung ist und folglich das Ziel überschiesst.

Ueber die Bereitung des Kreosots und des Kreosotwassers.

In Betreff der Bereitung des Kreosots machen es neuere Beobachtungen, die sich mir ergaben, dringend nothwendig, einige wichtige Warnungen mitzutheilen. Die langwierigen Verrichtungen nämlich, welche mit der Darstellung des Kreosots verbunden sind, machten es mir sehr wünschenswerth, kürzere Wege zu finden und die Methode zu vereinfachen. Ich glaubte auch dahin gelangt und mit weit weniger Mühe zu einem, zwar nicht chemisch, doch wenigstens zureichend medicinisch reinem Kreosot gelangt zu seyn, als plötzlich die unerwartete Nachricht einlief, dass die Kranken bei innerlichem Gebrauche des Kreosots starkes Erbrechen bekämen. Ueber den Grund hiervon konnte ich keinen Augenblick in Zweifel seyn; denn ich kenne schon seit lange her einen eigenthümlichen Stoff in den empyreumatischen Substanzen, der die Eigenschaft, Erbrechen zu erregen, in einem wahrhaft fürchterlichen Grade besitzt. Wenn man ihn nämlich nur mit einem Glasstäbchen auf die Zunge bringt, um seinen Geschmack zu prüfen, jedoch ohne das Mindeste zu verschlucken: so

Digitized by Google

kann man fast sicher seyn, dass man sich innerhalb einer Minute eines heftigen Anfalles nicht mehr zu erwehren vermag. Er beginnt mit Zittern, starker Uebelkeit, das Gesicht wird schnell roth, die Augen treten starr hervor und es erfolgt ein heftiges, öfteres Erbrechen, dem eine den ganzen Tag fortdauernde Schwäche folgt. Diese Schrecken erregende Erscheinung habe ich schon mehrmals erlebt, und zwar einige Male sogar in solchen Fällen, wo man *es wusste*, dass man den gefährlichen Körper vor sich hatte, und daher mit dem Kosten desselben sehr vorsichtig zu Werke ging. Die Substanz, welcher diese Wirkungen zukommen, ist im Kreosot vorhanden und muss nothwendig absolut daraus abgeschieden werden, wenn man damit sicher zu Werke gehen können will. Ich vermag nicht zu beurtheilen, welche Wirkung sie beim Genuss, oder beim äusserlichen Gebrauche haben mag; im ersten Falle gewiss eine äusserst gefährliche, da die geringe Menge von etwa einem halben Tropfen, der an einem Glasstäbchen hängen bleibt, blos im Contacte mit der Mundhöhle schon so heftige Erscheinungen hervorbringt; im zweiten Fall aber weiss ich vordersamst nur so viel, dass sie die Wirkung des Kreosots auf die Haut ungemein schwächt, indem dieses, so lang es davon nicht gereinigt ist, ungleich träger sich zeigt. — Jenes Kreosot nun, welches das Erbrechen erregte, war auf abgekürztem Wege dargestellt worden, und als ich es näher prüfte, ergab sich, dass es in der That von dem Brechen erregenden Stoffe nicht völlig rein und ich daher genöthigt war, zu meiner frühern langwierigen Reinigungsmethode zurückzukehren, die ein Kreosot lieferte, welches nicht nur durchaus keine Uebelkeit bei innerem Genuss erzeugte, sondern wovon wir sogar bei dem guten Appetite, den unsere auf Lungensucht behandelten Patienten zeigten, auf die Vermuthung geleitet wurden: dass es eher Appetit erweckend sey. Ich muss daher dringend warnen, in dieser Hinsicht behutsam zu seyn, und von meinen Vorsichtsmaassregeln bei Bereitung desselben, wie ich sie in diesem N. Jahrb. Bd. VI. S. 302 u. ff. angab, vordersamst ja nicht abzuweichen. Ohne Gewissenhaftigkeit könnte man

Digitized by Google

leicht entweder das Kreosot ganz discreditiren, oder selbst unverantwortliches Unheil an Menschenleben anrichten. Die Eigenschaften des unbekannten Stoffes selbst, der ein farbloser, fadenspinnender, kleberiger Körper von bitterm und zugleich kratzendem Geschmack ist, werde ich später bekannt machen, so wie ich Zeit gewinne, meine bisherigen Erfahrungen über ihn zu ordnen und zu vervollständigen. Erst wenn er hinreichend studirt seyn wird, wird man es wagen dürfen, kürzere Wege zu seiner Abscheidung aus dem Kreosot zu suchen.

Auch das Kreosotwasser, wie ich es bisher anwenden liess, bedarf in Rücksicht seiner Bereitung einiger Erinnerung. Es wurde nämlich nicht durch Auflösung von Kreosot im Wasser bereitet, sondern ich verwandte zum medicinischen Gebrauche das bei den Wasserdestillationen mit übergegangene überflüssig gewordene Wasser, das ich sonst hätte wegschütten müssen. Da dieses in Dampfgestalt mit den Kreosotdämpfen in Contact kömmt, so ist es gut gesättigt und *vielleicht* vollständiger, als jenes, das durch heisse Vermischung von Kreosot und Wasser unter Umschütteln erzeugt werden kann. Wer es auf gleiche Weise bereiten will, muss Wasser mit Kreosot abdestilliren, und das übergegangene Wasser zum Gebrauche nehmen.

Krankheitsgeschichten.

Für diejenigen nun, welche Geduld und Wohlwollen genug für mich haben, meine laienhafte Sprache mir nachzusehen, will ich es versuchen, eine kleine Nachlese von Krankheitsfällen zu liefern, die neuerlich von hiesigen Aerzten mit Kreosot behandelt worden sind.

Ein Arbeiter in Blansko, 36 Jahre alt, gerieth unter ein Pferd, das mit ihm stürzte, in Folge dessen ein Bein zweimal brach. Es wurde in Verband gelegt. Durch ein zufälliges Zusammentreffen von Umständen geschah es, dass er etwas vernachlässigt und der Verband erst untersucht wurde, als der Mensch vor Schmerz nicht mehr bestehen konnte. Zum Schrecken des Arztes war der Fuss schon

Digitized by Google

stark in Brand übergegangen. Man legte ihm Eichenrindendecoct auf, das dem Uebel nicht Einhalt that. Dann bediente man sich Kreosotwassers in Umschlägen; diess zeigte sich wenig wirksam. In der Noth wagte man es, ihn ohne Weiteres mit purem Kreosot zu bestreichen und ihn mit Kreosotwasserumschlägen wieder zu verbinden. Die Wunden selbst wurden zunächst mit Umschlägen von purem Kreosot belegt. Der Schmerz wich bald und der Fuss besserte sich nach einiger Zeit so, dass man ihn mit Kampfergeist vollends auszuheilen gedachte. Kaum war dieser aber einige Stunden darauf gebracht, so fing der Schmerz wieder aufs Neue an, Entzündung und Krämpfe traten ein. Man sah sich dadurch veranlasst, zum purem Kreosot zurückzukehren, das innerhalb 24 Stunden den Schmerz gänzlich wieder beseitigte. In die einzelnen Löcher wurde nun einige Tage Kreosot mit Charpie täglich einmal gebracht, übrigens alles Andere weggelassen. Das Leiden besserte sich, und als es nach einigen Tagen weit genug in der Heilung vorgeschritten schien, fing man wieder an, den Fuss mit Kampfergeist zu waschen, ausgenommen die noch übrigen Löcher, in welche mit der kreosotigen Charpie fortgefahren wurde. Kaum aber waren einige Stunden verflossen, so brachte der Kampfergeist abermals die Schmerzen zurück, und man musste wieder zu Umschlägen mit Kreosotwasser zurückkehren, die sie von Neuem stillten. Nun liess man das Wasser weg, fuhr aber mit der Charpie in den Wunden beständig fort. Dieses wurde nicht weniger als 4 Wochen lang so fortgesetzt, mit täglich frischem Kreosot, ohne dass die mindeste Entzündung sich dabei ergeben hätte, und während das Fleisch fortdauernd von innen heraufwuchs. Als endlich dieses die Löcher erfüllt hatte, heilte man mit blosem Fette die hautlosen Stellen vollends zu. — Die Cur dauerte 6 Wochen, und es scheint merkwürdig, dass die lang anhaltende Anwendung des Kreosots keine Entzündung hervorgebracht hat. Vielleicht lag der Grund hiervon darin, dass es auf einer niedern Stufe der Reinheit stand.

Ein Branntweinbrenner in Blansko, 20 Jahre alt,

Digitized by Google

dem ein Fass Weingeist platzte und in Brand kam, gerieth mitten in die Flammen, und da seine Kleider mit Weingeist überschüttet waren, so verbrannte er sich schrecklich, ohne dass ihm Hülfe geleistet werden konnte, einen grossen Theil des Leibes. Mit gewöhnlichen Mitteln rettete man ihn zwar vom Tode, allein die eine ganze Seite widerstand hartnäckig der Heilung, und eiterte lange Zeit gleichförmig fort. Man behandelte ihn endlich mit Kreosotwasserumschlägen und brachte ihn auf diesem Weg unverzüglich zur Genesung.

Eine Frau in der Palawa, 36 Jahre alt, litt an unbestimmtem Kopfschmerz über eine ganze Seite hin. Der Arzt kam auf den Gedanken, eine Hauptstelle mit Kreosot einzureiben, um die Wirkung zu prüfen, und strich ihr von einem Ohre bis zum Kinn hervor den Hals damit Abends ein. Am folgenden Morgen war er nicht wenig verwundert, die Haut des ganzen Kiefers mit zolllangen, wässerigen, herabhängenden Geschwülsten besetzt zu finden, ein Fall, der in solcher Art durch Kreosot niemals noch vorgekommen. Die Blasen wurden eröffnet und verheilten schnell, ohne sichtbare Spuren zu hinterlassen, wie es die Vesicatore zu thun pflegen.

Eine junge Weibsperson hier hatte syphilitischen Schanker im Halse, kam in ein Spital in Brünn und wurde dort später als geheilt entlassen. 14 Tage nachher brachen ihr über den ganzen Leib Flecken von mehreren Zollen Grösse mit rothen fressenden Geschwüren aus und in den Arm- und Kniegelenken stellten sich Schmerzen ein. Auf ihre Klagen schickte man ihr aus dem Brünner Spital Mercurialsalben nach, von denen sie jedoch ohne Erfolg Gebrauch machte. — Nun nahm man sie in Behandlung mit Kreosot, bestrich die Flecken täglich Abends einmal damit und gab ihr Pillen von Goldschwefel, Aloë, Rhabarber u. s. w. mit venetianischer Seife. Die Geschwüre vertrockneten, verkleinerten sich stufenweis und verschwanden zuletzt.

Ein Mädchen in Raiz, 20 Jahre alt, hatte Schankergeschwüre im Halse und dabei Schmerzen im Knie.

Digitized by Google

Das Uebel hatte schon ein halbes Jahr angedauert, ohne Arzeneianwendung. Man gab ihr Pillen von *Mercurius dulcis*, Aloë und Rhabarber, und Kreosotwasser zum Ausgurgeln. Das letztere stillte sogleich den Schmerz; wurde das Gurgeln aber einige Tage unterlassen, so kehrte er allemal wieder zurück. Nach 4 Wochen hörten die Schmerzen im Knie auf, die Halsgeschwüre verheilten und die Herstellung war in 6 Wochen vollbracht.

Ein Mädchen in Raiz, 6 Jahre alt, bekam vor einem Jahre eine Krätze und erhielt von einem Bauer Salben, mittelst deren sie vertrieben, ohne Zweifel zurückgetrieben wurde. Denn bald nachher entwickelten sich im ganzen Mund, an Zahnfleisch und Wangen verhärtete Knoten, welche nach einiger Zeit in schwammartige, offene, schmerzhafte Geschwüre sich verwandelten. Sie erhielt nun Pillen von Goldschwefel, Magnesia und Rhabarber, und von Zeit zu Zeit Holderthee Abends. Dann wurde ihr der Mund täglich zweimal mit Kreosotwasser ausgespült. Nach Verfluss einer Woche hatten sich die Geschwüre um Vieles gebessert; innerhalb der zweiten Woche schritt diess so weit vorwärts, dass die Schmerzen aufhörten, das aufgelockerte Zahnfleisch sich wieder befestigte und gut wurde, die Röthe im Munde verschwand, und so fort hob sich das Leiden in Verfluss einiger Wochen stufenweise.

Das Weib eines Webers in der Palawa, 25 Jahre alt, hatte seit 3 Monaten eine nässende Krätze über Arme und Beine. Sie erhielt abwechslungsweise den einen Tag ein Abführungsmittel, den andern ein Schwitzmittel, und wurde täglich dreimal mit Kreosotwasser gewaschen. Da diess eine befriedigende Wirkung nicht hervorbringen wollte, so bestrich man die kranken Stellen mit purem Kreosot, alle drei Tage einmal. Sie beklagte sich über heftigen Schmerz und war am 10ten Tage geheilt. Allein nach 6 Tagen kam die Krätze wieder zum Vorschein, obwohl nur schwach. Sie erhielt aufs Neue Abführungs- und Schwitzmittel und wurde täglich einmal mit Kreosotwasser gewaschen. Nach Verfluss

Digitized by Google

von 8 Tagen verschwand das Uebel vollends und kehrte nun nicht mehr wieder.

Ein Schustergeselle von Blansko, 20 Jahre alt, kam von der Wanderschaft nach Haus und brachte eine nässende Krätze mit. Er wurde wie Letztere behandelt und bald dauernd geheilt.

Ein Bauernweib in Wawrinec, 26 Jahre alt, ein anderes in Slauz, 40 Jahre alt, ein drittes in Jedowniz, 40 Jahre alt, hatten alle varicose, von sogenannten Kindsfüssen entstandene Geschwüre, die schon Jahr und Tag alt, gross wie eine Hand, offen, entzündet, fliessend und sehr schmerzhaft waren. — Sie wurden alle gleich behandelt. Man liess sie täglich drei Mal mit Kreosotwasser waschen, ohne Umschläge aufzulegen. Schon beim zweiten Waschen hörte der Schmerz fast ganz auf; nach 10 Tagen waren die Wunden schon über die Hälfte zugeheilt; von nun an ging jedoch die Genesung dem Arzt etwas zu langsam, er bediente sich daher mit Kreosotwasser getränkter Charpie und legte sie unter täglich einmaliger Erneuerung in die Wunden, die auf diese Weise innerhalb 7 Wochen ausheilten.

Ein Hochöfner in Adamsthal war über ein Stück Eisen gefallen und hatte sich dabei eine kleine Wunde geschlagen. Sie ging in Entzündung und Eiterung über und dauerte seit 6 Monaten fort, ohne sich verheilen zu wollen; vielmehr breitete sie sich mehr und mehr aus, so dass sie schon über 4 Zolle Durchmesser einnahm. — Man gab ihm Kreosotwasserumschläge, die er täglich drei Mal erneuern musste. Innerhalb 5 Wochen heilte sich das Uebel allmälig aus.

Drei verschiedene junge Bauermädchen von 18 bis 22 Jahren, alle arm und zu Taglöhnerarbeiten genöthigt, hatten fressende Geschwüre vom Knie bis zum Knöchel rund um die Füsse. Eine davon war mit wohl mehr als 60 Löchern behaftet, und brauchte 8 Stunden Zeit, um einen eine Meile weiten Weg zum Arzte zurückzulegen. Die Löcher waren zum Theile tief und mit grünen Speckhäuten

Digitized by Google

ausgekleidet. Die Uebel waren theils 2 Jahre alt und hatten beständig zugenommen. Aus Armuth gingen die Mädchen alle barfuss. — Man strich ohne Weiteres pures Kreosot in alle diese Wunden und gab den Kranken Kreosotwasser mit, um sich täglich mehrmals damit getränkte Umschläge aufzulegen, so wie pures Kreosot, um die Wunden selbst alle Tage zwei Mal damit zu bestreichen. Nach wenigen Tagen lösten sich die Speckhäute nach einander ab und die entblösten Fleischpartien geriethen ins Bluten, zum Theile sehr stark. Das pure Kreosot wurde von allen den Geschwüren, welche nun gutartig geworden, weggelassen, dagegen auf jenen fortgesetzt, welche noch grünen Eiter, blaue Ränder u. s. w. zeigten, bis auch hier diese Beschaffenheiten wichen; mit Kreosotwasserumschlägen wurde jedoch fortgefahren. Sie stillten das Blut, und nun trat überall eine gesunde Röthe ein, das Eitern liess nach, die Wunden vertrockneten und vernarbten vom Rande herein. Diese Curen dauerten 6 Wochen; allein um den Erfolg erkennen und beurtheilen zu können, brauchte es kaum 6 Tage.

Ueber die blutstillende Kraft des Kreosots in seiner wässerigen Lösung, verglichen mit der *Aqua Binelli*, wurden unter anderen folgende Erfahrungen gesammelt:

Ein Mann von 36 Jahren, der an mehrjährigen Geschwüren litt, hatte die Unvorsichtigkeit, mit einem an einer Kette liegenden Marder spielen zn wollen. Das Thier biss ihn bis auf die Knochen in die Hand. Er wusch sich die Wunden mit Kreosotwasser, machte sich Umschläge damit, stillte das Blut und heilte sich ohne Eiterung in wenigen Tagen.

Einem Fleischhackergesellen wurde ein Messer so durch die Hand gestochen, dass es beim Daumen hinein und beim kleinen Finger wieder herausging;

Ein Apothekergehülfe hieb sich mit einer Axt tief in in den Fuss hinein, wovon er sehr stark blutete;

Ein Küfer gerieth so unter ein gefülltes Weinfass, dass ihm dieses über den Kopf rollte und ihn schrecklich zurichtete. Es stiess ihm tiefe Löcher ein, riss ihm ganze

Digitized by Google

Lappen von der Stirnhaut herab u. s. f. — Alle drei wurden schnell mit Umschlägen von Kreosotwasser verbunden, die nicht nur das Blut sehr bald stillten, sondern die ganzen Wunden ohne alle Eiterung und nach dem Urtheile der Aerzte in einer zum Verwundern kurzen Zeit heilten. Die Zeiträume sind mir zu meinem Bedauern nicht genau bekannt geworden, da sich diese Fälle nicht hier zutrugen.

Dagegen hatte ich hier Gelegenheit, neuerlich eine neue Art von Verwendung des Kreosots kennen zu lernen, nämlich in der *rothen Ruhr*.

Diese Krankheit griff diesen Sommer in unseren Gegenden sehr stark um sich. Man versuchte den Kranken Kreosotwasser innerlich einzugeben. Anfangs verdünnte man es ihnen mit Wasser stark, dann schwächer, zuletzt gab man es in halber Verdünnung. Wo das Leiden in vollem Zug und schon hoch gestiegen war, gab man alle Stunden einen Esslöffel, wo es schwächer war, alle 2 — 3 Stunden einen Löffel voll, und zwar so lange, bis die Leibschmerzen aufhörten, welches in 12 — 24 Stunden zu geschehen pflegte; bisweilen hörten sie auch schon in 2 — 3 Stunden auf. In 24 Stunden verloren sich die rothen Ausleerungen, das Abweichen wurde aber darum nicht schnell gestopft, sondern dauerte stufenweis abnehmend fort, aber erst grau und endlich wieder normal. Wenn die rothen Stühle aufgehört hatten, wurde auch mit dem Kreosotwasser innegehalten, und dem Kranken nur schleimige Mittel, Salep, Althä mit Wermuth u. s. w. gereicht. Sie genasen alle so schnell, dass das Kreosotwasser unter der ganzen Bevölkerung der Gegend Lärmen verursachte und von den Landleuten fast stürmisch begehrt wurde.

Ein einziger Fall fiel scheinbar ungünstig aus. Eine arme Taglöhnersfrau in Blansko, die lange an der rothen Ruhr schon gelitten hatte und durch die Mittel, die der Arzt angewandt, nicht empor, sondern so tief herabkam, dass sie die Hoffnung der Genesung aufgab und dass man stündlich ihren Tod erwartete, hörte endlich von den Kreosotwassercuren, und die Angehörigen suchten bei uns Hülfe. Obwohl ohne Hoffnung, wollte man doch die Gelegenheit

Digitized by Google

nicht unbenützt lassen und gab ihr daher stündlich einen Löffel voll zur Hälfte mit Wasser verdünnten Kreosotwassers. Den andern Morgen war sie nicht nur wirklich noch lebendig, sondern auch um Vieles gebessert. Die Leibschmerzen waren ganz verschwunden, die rothen Ausleerungen liessen nach und der Puls, der kaum noch zu fühlen gewesen, hatte sich wieder gehoben. Man schöpfte neue Hoffnung, obgleich das Abweichen noch fortdauerte. Man fuhr mit Kreosotwasser fort, und hatte das Vergnügen, sie den ganzen Tag und die folgende Nacht sich dermassen erholen zu sehen, dass man sie unbedingt für gerettet erkannte, indem das eigentliche Leiden gänzlich gehoben und nur die davon unzertrennliche grosse Schwäche geblieben war. Man setzte nun das Kreosotwasser aus und gab ihr zur Nachcur nur noch bitterschleimige Mittel, schrieb genau die strengste Diät vor und nahm die Sache für abgethan. Die Leute aber, aus lauter Freude über die Rettung, wollten ihr recht schnell zu Kräften helfen und machten aus einem sauren weissen Wein eine warme Suppe, welche die Kranke in Menge zu sich nahm. Bald darauf kehrte die Ruhr mit den heftigsten Schmerzen zurück und die Kranke sank unter erneuten rothen Ausleerungen wieder tief in ihr früheres Leiden. Nichtsdestoweniger gelang es, mit Kreosotwasser zum zweiten Male die Schmerzen zu stillen und die rothen Stühle zu unterdrücken, so dass die eigentliche Ruhr nochmals schnell gehoben war; allein die Frau war nun durch alles dieses so herabgekommen, dass sie sich von ihrer Schwäche nicht mehr zu erholen vermochte und den Tag darauf an Entkräftung starb. — Das Kreosot hatte also auch hier seinen Dienst gethan und beinahe das Unmögliche geleistet.

Ob man diese Ruhrfälle als innerliche Anwendung des Kreosots im engern Sinne nehmen dürfe, weiss ich nicht. Wenn die Ruhr in einer abnormen Thätigkeit des Darmkanals besteht, so ist der Einfluss des Kreosots vielleicht doch nur vom unmittelbaren Contact abhängig und insoferne von einem Fall äusserlicher Anwendung wesentlich nicht verschieden.

Digitized by Google

Von Heilungen durch andere entferntere Aerzte, wovon mir die Specialitäten nicht mitgetheilt worden sind, erwähne ich noch:

Von zwei Brustkrebsen, beide zur Operation verurtheilt, ist der eine glücklich geheilt worden, der andere noch in Behandlung, aber in der Genesung begriffen. — Ein veralteter, fast unheilbar gewordener, weisser Fluss soll gänzlich geheilt seyn. — Ein Scorbut ebenso vollständig. — Ferner eine Augenentzündung. — Ein Mutterkrebs soll in Genesung begriffen seyn. — Unter 47 Zahnschmerzfällen, die in einer Apotheke vorkamen, sollen 45 augenblicklich gestillt, und nur 2 unbezwungen geblieben seyn. — Diese letzteren Fälle kenne ich jedoch nur durch Mittheilungen, und kann mich daher nicht so dafür verbürgen, wie für jene, die unter meinen Augen hier vorfielen.

Schlüsslich aber erlaube ich mir noch, eine gewichtige Autorität anzuziehen, nämlich die der Herren Geheime Medicinalrath *Ritgen*, Dr. *Trapp* und Professor *Liebig* in Giessen, welcher Letztere in seinen *Annalen der Pharmacie* Bd. VI. Heft 2. S. 208. wörtlich sagt:

„.... in der Voraussetzung, dass der Holzessig, das „Dippelsöl, die *Aqua empyreumatica* ihre medicinischen „Kräfte dem Kreosot verdankten, stellte man mit diesem „einige Versuche an, die namentlich in langwierigen „Fällen von *Caries* von unerwartet glücklichem Erfolge „waren. Herr *G. M. R. Ritgen* hat gemeinschaftlich mit „Herrn Dr. *Trapp* auch in dem hiesigen (in Giessen) „chirurgischen Klinikum Versuche angestellt, nach wel„chen Einspritzungen von Kreosotwasser eine ausge„zeichnet günstige Wirkung bei *Caries* u. s. w. hatten. „Diese Versuche wird Herr Dr. *Trapp* näher auseinan„dersetzen. In medicinischer Hinsicht ist das Kreosot „von grosser Wichtigkeit. . . .“

Blansko, im August 1838.

Digitized by Google

Mineralwasser.

1. *Die Bedeutung der Mineralquellen und der Gasexhalationen bei der Bildung und Veränderung der Erdoberfläche,*

dargestellt nach geognostischen Beobachtungen und chemischen Untersuchungen,

von

*Gustav Bischof**).

Dritter Abschnitt.

Bildung des Eisenochers, des Braun- und Gelbeisensteins, des Sphärosiderits in und durch Mineralquellen und durch Kohlensäuregas-Exhalationen.

Welche bedeutende Massen Eisen von der Kohlensäure und von dem Wasser auf die Oberfläche der Erde geführt werden, zeigen die Eisenocher-Ablagerungen in der Nähe eisenhaltiger Mineralquellen. Wer blos einzelne solcher Quellen, wie sie hier und da zerstreut vorkommen, gesehen hat, kann sich freilich keinen Begriff von der Mächtigkeit solcher Eisenocher-Ablagerungen machen, wie sie sich da finden, wo unzählige solcher Quellen ganz nahe bei einander entspringen. Diess ist unter andern der Fall in einem Kesselthale, eine kleine Meile vom *Laacher See*, in welchem das Dorf *Wehr* liegt, und welches höchst wahrscheinlich ein ausgebrannter Krater ist, wie die Form und Bildung des umgebenden, aus vulkanischen Massen der

*) Fortsetzung von Bd. VI. S. 125—128 und 225—255.

Digitized by Google

verschiedensten Art bestehenden, Gebirges zeigt. Hier entspringt auf einer Viehweide eine so grosse Anzahl von Eisenquellen, dass ein unbedeutendes Bächlein, welches das Wasser dieser Quellen aufnimmt, dadurch so sehr verstärkt wird, dass es in geringer Entfernung davon eine Mühle treiben kann. Und doch kommt gewiss nur der geringste Theil der Quellwasser zum Abflusse; denn bei Weitem die meisten Quellen bilden einen Sumpf mit stagnirendem Wasser auf einer grossen Fläche, in welchen man sich nur mit Lebensgefahr wagen kann; wie denn auch vor einigen Jahren ein Pferd darin versank, welches im Wasser und in der Kohlensäure zugleich erstickte. Würden an dieser Stelle Abzugsgräben gezogen, und der Eisenocher-Morast ausgeworfen, so würde sich der Zufluss des Wassers vermehren, und da die Kohlensäure-Entwicklung an dieser Stelle ins Ungeheure geht, so würde auch eine noch viel grössere Menge Eisen zu Tage gefördert werden*).

Die Eisenocher-Ablagerungen sind an diesem Stellen so bedeutend, dass sie Gegenstand einer Gewinnung sind. Einige dieser Ochergruben auf einem kleinen Bezirk werfen einen jährlichen Pacht von 50 Thlr. ab. Der Ocher wird hauptsächlich durch Glühen zu einer rothen Farbe (Pariserroth) benützt.

Unter diesem Ocher, in einer gewissen Tiefe, findet sich ein fast weisses, an der Luft aber bald schmutziggrün werdendes kohlensaures Eisenoxydul. Das Vorkommen desselben hat schon längst meine Aufmerksamkeit erregt, indem es nicht wohl zu erklären ist, wie sich aus Mineralquellen ohne Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffs, und mithin ohne höhere Oxydation, das Eisen absetzen kann. Der Umstand, dass sich diese Eisenocher-Lager gewöhnlich mehr oder weniger über das Niveau der Mineralquellen erheben, und kleine Hügel bilden, dürfte mich vielleicht auf die wahrscheinliche Erklärung jener Erscheinung ge-

*) Es ist bekannt, dass Quellen überhaupt um so ergiebiger werden, je tiefer ihr Abfluss gelegt wird: eine Folge des verminderten hydrostatischen Gegendrucks.

Digitized by Google

führt haben. Wenn nämlich die erste Bildung einer Ocherschicht unter Mitwirkung atmosphärischen Sauerstoffs erfolgt ist, so scheint sie *unter dieser Schicht* fortzuschreiten, wodurch kleine Hebungen in dem sumpfigen, morastigen Boden veranlasst werden. So lange diese neu gebildeten Eisen-Ablagerungen in der Wirkungssphäre der atmosphärischen Luft bleiben, wird sich immer noch Ocher bilden. Ist aber dieser Eisen-Absatz bis zu der Tiefe fortgeschritten, wo die Luft keinen Einfluss mehr ausüben kann, und findet gleichwohl noch aus den Mineralquellen durch irgend eine Ursache statt, so kann er nur in der Form erfolgen, in welcher das Eisen in dem Mineralwasser, d. h. als kohlensaures Eisenoxydul, enthalten war. Vielleicht dass, wenn sich ein bedeutendes Ocherlager einmal gebildet hat, der dadurch beschränkte Abfluss der Quellen eine theilweise Stagnation des Wassers veranlasst. In diesem Falle liesse sich dann begreifen, wie der fernerhin fortschreitende Eisenabsatz blos durch allmälige Verflüchtigung der Kohlensäure, in welcher das kohlensaure Eisenoxydul aufgelöst ist, erfolgt, wobei das nach und nach seines Eisens beraubte Wasser abfliesst und frischem Mineralwasser Platz macht. Es müssen aber doch noch besondere Umstände bei diesem Absatz des kohlensauren Eisenoxyduls obwalten, da man es nicht überall unter dem Ocher findet. Eine häufig vorkommende Erscheinung ist es, dass gerade da, wo die bedeutendsten Ocherlager angetroffen werden, keine Mineralquellen mehr hervorkommen. Ohne Zweifel haben sie sich hier selbst den Weg verstopft, und an anderen tiefer gelegenen Stellen Auswege suchen müssen. Wenn daher in solchem Falle die Ocherbildung so weit vorgeschritten war, dass die fernere Ablagerung dem Einflusse der Luft sich hätte entziehen, und mithin kohlensaures Eisenoxydul hätte entstehen können, aber weder Abfluss noch Zufluss der Quelle mehr stattfand: so konnte sich natürlich dieses Eisensalz nicht absetzen. Daher mag es also rühren, dass unter manchen Ocherlagern kein kohlensaures Eisenoxydul angetroffen wird.

Einige nähere Aufschlüsse über diese Eisen-Ablage-

Digitized by Google

rungen erhielt ich bei der Fassung einer Mineralquelle, wobei ich selbst gegenwärtig war. Auf einem Ocherhügel in der Nähe von *Burgbrohl* entwickelte sich nämlich aus einer kleinen Vertiefung Kohlensäuregas (todte Thiere, Vögel, Mäuse, Frösche u. s. w. fand man häufig dort), welches man aber gewöhnlich nur bei nasser Jahreszeit, wo die Vertiefung mit Wasser angefüllt war, wahrnahm. An dieser Stelle wurde ein kleiner Schacht abgeteuft. Man kam durch ein 3 Fuss mächtiges Eisenocher-Lager, unter welchem ein 6 Fuss mächtiges Lager eines zur Braunkohlen-Formation gehörigen Thones, das da, wo es den Eisenocher berührte, mit Wurzeln und Grasstengeln durchzogen war und im Innern verkohlte Holzstücke enthielt, sich befand. Diese Verhältnisse beweisen, dass dieses Thonlager die ehemalige Höhe des Erdreichs, und dass jenes Ocherlager später durch die Mineralquellen gebildet worden war. Unter diesem Thone traf man auf eine ungefähr $\frac{1}{2}$ Fuss dicke Schale, von festem kohlensauren Eisenoxydul (Sphärosiderit). Als man diese Schale durchbrach, kam man auf wilden Trass, der aber durch die Mineralwasser so erweicht war, dass er mit dem Spaten herausgestochen werden konnte. Fast in einer Tiefe von 1 Fuss unter jener Sphärosiderit-Schale nahm er seine gewöhnliche harte Consistenz an.

Dieser Sphärosiderit enthielt:

Kohlensaures Eisenoxydul	77,269
Kohlensauren Kalk	2,62
Ein graues erdiges Pulver	16,30
und einen nach dem Abrauchen der Flüssigkeit übrig gebliebenen Rückstand	2,30 *)
	98,489.

Jenes graue erdige Pulver hatte ganz das Ansehen von zerriebenem Trass; überdiess lehrte schon der Augenschein des Gesteins, dass wirklich ein Uebergang des Trasses in Sphärosiderit stattfand, den man sich nur durch

*) Dieser Rückstand war schmutzig braun und wurde an der Luft feucht.

Digitized by Google

ein völliges Imprägniren des weichen Trasses mit kohlensaurem Eisenoxydul erklären kann.

Ich denke mir die Bildung dieses Sphärosiderits auf folgende Weise. Das mit Kohlensäure gesättigte Mineralwasser, und ausserdem noch die dasselbe begleitenden Ströme von Kohlensäuregas wirkten zersetzend auf den wilden Trass, indem sich die Kohlensäure mit dem Kali und Natron des Trasses verband. Die dadurch gebildeten kohlensauren Alkalien wurden vom Wasser aufgenommen und wahrscheinlich sogleich mit einem Theile des ganz erweichten Trasses fortgeführt. Das kohlensaure Eisenoxydul des Mineralwassers verlor dadurch sein Auflösungsmittel, die Kohlensäure, und setzte sich an den Thon. So wie nun das Zersetzen und theilweise Fortführen des zersetzten Trasses zunahm, so setzte sich oben an den Thon immer mehr Sphärosiderit an.

Gewiss ist diese Entstehungsweise des Sphärosiderits von oben herab wahrscheinlicher, als die umgekehrte Annahme einer Bildung desselben von unten herauf; denn letztere würde voraussetzen, dass ursprünglich eine Höhlung zwischen dem Thon und dem Trasse bestanden hätte, welche nach und nach durch den Sphärosiderit ausgefüllt worden wäre. Dieser Voraussetzung steht aber entgegen, dass der weiche Thon wohl nicht im Stande gewesen wäre, sich selbst zu tragen. Uebrigens zeigt diese Mineralquelle das Beispiel einer solchen, welche sich selbst durch ihre Eisenocher-Ablagerungen den Weg verstopfte und sich daher einen tiefern Ausfluss wählen musste, wodurch eine tiefer gelegene Mineralquelle, nämlich diejenige entstand, in welcher ich Schwefelkies gefunden hatte *).

Dass eine unterirdische Communication zwischen dieser eben genannten Mineralquelle und derjenigen stattfindet, welche unter der Sphärosiderit-Schaale erschürft wurde, zeigte sich beim Abteufen der letztern; denn als man unter das Niveau von jener gekommen war, sank sie, und hörte endlich ganz zu fliessen auf. Ehe man aber das

*) Vgl. den ersten Abschnitt. Bd. IV. S. 378.

Digitized by Google

gleiche Niveau erreichte, zeigte jene nicht die mindeste Abnahme im Wasserabflusse, während aus der erschürften Quelle durch einen angelegten Stollen schon eine bedeutende Menge Wassers abfloss. Jener unterirdische Kanal muss daher zu enge gewesen seyn, um alles Wasser aufnehmen zu können; denn als man den Abfluss der erschürften Quelle höher legte, um jene Mineralquelle nicht zu zerstören, gaben beide Quellen mehr als noch einmal so viel Wasser, als vorher die ältere allein. Da diese Mineralquellen sehr eisenhaltig sind, so fördern sie jetzt auch mehr als noch einmal so viel Eisen zu Tage, als vormals die ältere allein.

Es kann zwar seyn, dass vor der Fassung der erschürften Quelle das überschüssige Mineralwasser einen andern Abfluss gehabt habe, indem gerade an dieser Stelle Quellen allerwärts vorkommen und auch in dem vorbei fliessenden Bache Quellen sich befinden; eben so gut kann aber auch das überschüssige Wasser gar nicht zu Tage gekommen seyn. Ohne Schwierigkeit ist einzusehen, dass Mineralwasser, wenn es ihnen an hinreichendem Abflusse gebricht, weniger Eisen aus Gebirgsgesteinen aufnehmen werden. Denn wenn im Innern des Gebirgs eine mit kohlensaurem Wasser erfüllte Spalte keinen oder doch nur einen sehr beschränkten Abfluss hat: so wird sich bald das Maximum von Eisen auflösen, und nur in dem Maass, als neues kohlensaures Wasser zu- und mit Eisen gesättigtes abfliesst, kann der Auflösungsprocess fortschreiten. Eröffnet sich aber dem eingeschlossenen Wasser auf irgend eine Weise ein Abfluss, so kann sich der Auflösungsprocess so weit steigern, als nur Kohlensäure zutreten kann, und da sich dieser Zutritt in eben dem Maasse vermehrt, als der entgegenwirkende Druck des Wassers durch seinen Abfluss abnimmt: so lassen sich kaum Grenzen angeben, welche der weitern Auflösung Schranken setzen. Das, was für das Eisen gilt, gilt auch für die anderen in kohlensaurem Wasser auflöslichen Stoffe.

Die ungemeine Ergiebigkeit erbohrter Springquellen (artesischer Brunnen) an Stellen, wo vorher kein Tropfen Wasser hervorquoll, würde Belege für meine Behauptung

Digitized by Google

liefern, wenn nicht schon eine oberflächliche Kenntniss des inneren Bau's der Gebirge solche Annahmen rechtfertigte. Vielfältige Zerklüftung der Gebirge ist immer eine Bedingung reichhaltiger Quellen. Vulkanische Eruptionen sind aber eine Hauptursache solcher Zerklüftungen; bedeutende Wasseransammlungen sind daher im vulkanischen Gebirge zu vermuthen. Die meisten Spalten bieten indess Kanäle dar, welche dem Eindringen der Meteorwasser auf dem Gebirge weniger Schwierigkeiten entgegensetzen, als dem Ausfliessen in den Thälern; denn die Höhen sind selten mit wasserdichten Erdschichten bedeckt; dagegen erfüllen bedeutende Massen dieser Art die Thäler. Bei *Burgbrohl* kommen das Thonschiefergebirge, oder sehr zerklüftete basaltische und lavaartige Massen auf den Höhen entweder ganz zu Tage, oder sie sind doch nur mit einer dünnen, wasserdurchlassenden Dammerde-Schicht bedeckt, während in den Thälern bedeutende Massen von Trass, ein sehr wasserdichter Thon, und aufgeschwämmtes Land angehäuft sind. Werden daher nicht die meisten Spalten Kanäle bilden, die oben offen, unten geschlossen, und mit Wasser angefüllt sind? — Oeffnet man sie unten, so kommt das verschlossene Wasser zum Ausfluss, und da nun das überall verbreitete Kohlensäuregas in eben dem Maasse die Kanäle erfüllt, als sie sich vom Wasser entleeren, so schreitet der Auflösungsprocess ohne Hinderniss fort, und Eisen und andere Bestandtheile der Mineralquellen werden zu Tage gefördert. Ist es nach Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse wohl noch zweifelhaft, dass in den früheren Zeiten, wo keine so mächtigen wasserdichten Schichten den Ausfluss der Wasser in den Thälern hinderten, viel bedeutendere Massen von Eisen u. s. w. sich ablagern mussten? Kann man überhaupt, wenn man im Auge behält, dass solche Processe ununterbrochen fortschreiten, einen umfassenden Einfluss der Mineralquellen und Gasexhalationen auf Bildung und Veränderung der Erdoberfläche in Abrede stellen? —

Bei den vorhin angeführten Ausgrabungen stiess man auf eine antiquarische Merkwürdigkeit, wovon ich hier et-

Digitized by Google

was näher handeln will, weil daraus auf das relative Alter der erwähnten, drei Fuss mächtigen Ocherschicht geschlossen werden kann. Nämlich 2 Fuss unter dem Ocherlager, also 5 Fuss unter Tage, fand ich eine grosse Menge gebrannter Ziegelsteine von verschiedenen Formen. Mehrere davon waren Bruchstücke eines Gesimses, andere waren hohl, als wenn sie Theile einer Röhrenleitung gewesen wären; wieder andere waren platt und dicker, als die gewöhnlichen Dachziegel, aber kaum halb so dick, wie gewöhnliche Backsteine. Diese gebrannten Steine lagen unordentlich, theils unter, theils zwischen grösseren Bruchstücken von Grauwacke. Da die letzteren die gewöhnliche Form und Grösse der Mauersteine hatten, so gewinnt die Vermuthung an Wahrscheinlichkeit, dass diese sämmtlichen Steine Ueberreste einer ehemaligen, und zwar der Form der Steine nach, *römischen* Quellenfassung und vielleicht eines gemauerten Bades bildeten, welches auf eine gewaltsame Weise zerstört worden war. Auf diesen Rudimenten lagen grosse Blöcke von Grauwacke, und auch, wiewohl seltener, von Basalt. Diese Blöcke mögen theils absichtlich, um jede Spur *römischer* Bauwerke zu vertilgen, hineingeworfen, theils von dem benachbarten steilen Gebirgsabhang, wo Grauwacke und Basalt anstehend sind, durch Wasserfluthen herunter geführt worden seyn.

Noch unter diesen Bauüberresten fanden sich Bruchstücke einer irdenen Urne, eines flachen mit Figuren verzierten gebrannten Gefässes und noch einige andere solche Fragmente. Auch fand sich ein Knochensplitter und ein Stück verrostetes Eisen, welches ein Scheermesser, wie es zum Scheeren der Schafe gebraucht wird, zu seyn schien.

Unter den gesammelten Steinen waren Bruchstücke aus Trass, welche einen zertrümmerten *römischen* Altarstein bildeten, wie man deren schon mehrere im *Brohlthale* gefunden hat und wovon unter andern zwei wohl erhaltene, mit Inschriften versehene die Gebrüder *van der Muehlen* auf der *Brohl* aufbewahren. Ein noch viel grösserer, weniger verzierter, Altarstein fand sich etwas seitwärts auf einer starken Kohlensäure-Quelle, gerade als wenn er ab-

Digitized by Google

sichtlich dorthin gewälzt worden wäre, um diese Gasentwicklung zu verschliessen. Endlich unter allen diesen Ueberresten fand man auf der Sphärosiderit-Schale, da wo eine Seitenader der Quelle hervorkam, acht *römische* kupferne Münzen, ganz nahe bei einander liegend. Später fand einer der Arbeitsleute, welcher das ausgeworfene Erdreich wegfuhr, auch eine silberne Münze. Wo diese gelegen haben mag, kann ich nicht angeben. Wahrscheinlich mögen mit dem Erdreiche noch mehrere andere weggefahren worden seyn. Die letztere war eine sehr schöne Familienmünze, jene waren Kaisermünzen von *Tiberius*, *Vespasianus*, *Domitianus* und *Trajanus*, meistentheils ziemlich wohl erhalten, mit fast durchgängig kenntlichen Gesichtsbildern und Symbolen der Rückseite so wie mit lesbaren Umschriften. Eine schon früher zwischen den Steinen gefundene Münze war dagegen sehr angegriffen, so dass kaum das Gepräge noch zu erkennen war; die letzteren hatten aber nicht einmal den bekannten grünen Ueberzug (*Aerugo nobilis*). Es scheint daher die Kohlensäuregas-Atmosphäre, in der sie lagen, sie gegen Oxydation geschützt zu haben.

Man hätte einen Augenblick zweifelhaft seyn können, ob nicht selbst jener unter dem Ocher gelegene Thon nach der *römischen* Zeit an jene Stelle geführt worden sey, indem ja die *römischen* Bauüberreste eigentlich unter ihm lagen; allein nichts berechtigt, dem zur Braunkohlen-Formation gehörigen Thon ein so junges Alter beizumessen. Es ist vielmehr zu vermuthen, dass die *Römer* diesen Thon durchsunken und ihre Bauten auf dem Sphärosiderit anfgeführt haben. Später, nach der Zerstörung derselben, mag dieser Thon von allen Seiten her zugleich mit den grossen Steinblöcken auf die Bauten geworfen worden seyn*). Nicht dasselbe gil

*) Mein verehrter College, Herr Prof. *Nöggerath*, der diese interessanten Verhältnisse auf meine Einladung mit mir in Augenschein nahm, theilt völlig die oben dargelegten Ansichten.

Digitized by Google

aber von dem 3 Fuss mächtigen Ocherlager; denn dieses war an keiner Stelle in seiner Lagerung alterirt. Auch fand man in demselben keine Steine. Dieses, so wie seine horizontale, an derjenigen Stelle aber muldenförmige Ablagerung, wo jetzt noch eine Hauptader der Quelle hervorkam, und endlich ein harter, fast in Brauneisenstein übergegangener Ocherüberzug auf denjenigen gebrannten Ziegelsteinen und Grauwackenstücken, welche ganz nahe zwischen dem Ocher und dem Thone lagen, beweisen, dass dieser Ocher an Ort und Stelle, und zwar *nach* der *römischen* Zeit, entstanden ist. Nicht nur an den eben bemerkten Steinen war der Ocher so verhärtet, dass er nur mit Mühe mit dem Messer abgeschabt werden konnte, sondern es fanden sich in der Ocherablagerung selbst einzelne verhärtete Drusen, welche ganz dem Brauneisensteine glichen. Solche waren besonders in einer kleinen Höhlung im Ocher, seitwärts von den Hauptquellenadern, $2\frac{1}{2}$ Fuss unter der Oberfläche, zu finden. Es scheint daher der Eisenocher, wenn er sich in hohlen Räumen absetzt, eine feste Consistenz anzunehmen und sich in dichten Brauneisenstein umzuwandeln.

Ueber das relative Alter dieser Lager lassen sich nun folgende Vermuthungen anstellen. Der Trass, die Grundlage dieser Lager, welcher auf Thonschiefer ruht, ist von der relativ ältesten Entstehung. Später lagerte sich der zur Braunkohlenformation gehörige Thon auf den Trass. Zwischen beiden bildete die Mineralquelle das Sphärosideritlager, wodurch sie sich nach und nach selbst den Weg verstopfte. Dieses alles geschah *vor* der *Römerzeit*. Das *römische* Bad, wenn es wirklich ein solches war, stand wahrscheinlich unmittelbar auf dem Sphärosiderit. Als später dasselbe zerstört und wahrscheinlich auch der Abfluss der Quelle verschüttet wurde, arbeitete sie sich durch die losen, hineingeworfenen Massen hindurch und kam so auf die Oberfläche über den Thon. Hier setzte sie, unter Mitwirkung der Luft, Eisenocher ab, der nach und nach eine Mächtigkeit von drei

Digitized by Google

Fuss erreichte. Dadurch verstopfte sich die Quelle abermals ihren Weg, suchte neue Auswege und brach an der tiefer gelegenen Stelle hervor. Der Ocherhügel, unter welchem die Ausgrabungen Statt hatten, möchte wahrscheinlich, wie ich schon oben angedeutet habe, ebenfalls nicht durch stets erneuertes Ueberfliessen, sondern durch eine Hebung von unten mit Hülfe hydrostatischen Drucks entstanden seyn. Als freilich die Masse des Ochers zu gross wurde, konnte sie nicht mehr weiter von der Quelle gehoben werden; diese machte sich daher an einer andern Stelle Luft, wo ihr weniger Widerstand entgegentrat.

Schon der blose Anblick der einzig und allein aus Mineralquellen abgesetzten Eisenocherlager der dortigen Gegend zeigt zwar, dass sie mächtige Eisenerzlager darstellen; es dürfte indess nicht uninteressant seyn, durch eine approximative Rechnung auszumitteln, wie viel Eisenocher eine gewisse Anzahl Mineralquellen in einem gewissen Zeitraum absetzen könne.

Auf der nördlichen Seite des *Laacher* See's fliesst ein Bach, der *Brohlbach*, nach den Rhein, welcher alles Wasser vom nördlichen Abhange seiner Umgebungen und daher bei Weitem die grösste Menge der dortigen Mineralquellen aufnimmt. Da die süssen Quellen in dieser Gegend zu den Seltenheiten gehören: so ist die Annahme gewiss nicht zu hoch, dass die Hälfte des Bachwassers von eisenhaltigen Sauerquellen herrühre. Ich habe auf die bekannte Weise die Wassermenge des Brohlbaches zu einer Zeit, wo es mehrere Tage vorher nicht geregnet hatte, gemessen und im Mittel aus zwei Messungen 16¼ Cub. Fuss Rheinl. oder 1040 Pfund Wasser in der Secunde, folglich in 24 Stunden 89856000 Pf. Wasser gefunden. Eine der ergiebigsten der dortigen Eisenquellen hält in 10000 Theilen 0,972 Theile Eisenoxyd. Die Hälfte der vorstehenden Wassermenge oder 44928000 Pfund Wasser fördern also in 24 Stunden 4367 Pf. Eisenoxyd zu Tage, mithin im Jahr 1593955 Pf. und in 1000 Jahren 1593955000 Pfund. Ist nun das

Digitized by Google

spec. Gew. des Brauneisensteins = 4, so wiegt ein Kubikfuss desselben 64 . 4 = 256 Pfd; mithin ist der kubische Inhalt dieser Quantität Eisenoxyd, als Brauneisenstein gedacht, 6226386 Kubikfuss. Unter diesen Voraussetzungen können also die sämmtlichen Mineralquellen des *Laacher See's* in Tausend Jahren ein Brauneisenstein-Lager von 6226386 Quadratfuss, oder nahe eine Achtel Quadratmeile von 1 Fuss Mächtigkeit bilden.

In dem Trasse des *Brohlthales* finden sich häufig gangförmige Adern, die man bisweilen an den entblösten Wänden dieses Gesteins in Thaleinschnitten und in den Steinbrüchen sehr weit verfolgen kann. Diese, oft kaum einen Zoll mächtigen Adern sind mit Brauneisenstein erfüllt und stellen Eisenerzgänge dar, die gewiss keine andere Entstehung haben, als dass ehedem eisenhaltige Wasser durch diese Adern flossen, darin nach und nach Eisenoxyd absetzten, sich so selbst den Weg verstopften und eine Ausfüllung bildeten, welche sich von den gewöhnlichen Gängen in der That nur in Hinsicht auf Mächtigkeit unterscheiden. Auch an den gebrochenen, in Haufen aufgeschichteten Trassmassen finden sich sehr häufig Ueberzüge von Brauneisenstein und Gelbeisenstein, welche die Kluftflächen bildeten.

Diese mit Eisenoxydhydrat erfüllten Gänge finden sich übrigens nicht blos im Trass, sondern auch in anderen Gebirgsgesteinen, wie im Basalt, in der Grauwacke u. s. w. Auch in der benachbarten, an Mineralquellen so reichen, *nassauischen* Gebirgen finden sich die Klüfte in verschiedenen Formationen sehr häufig mit Eisenoxydhydrat erfüllt. Manchmal trifft man auch kleine Schwefelkies-Krystalle in ihnen an*).

Wie viel Eisenocher eine einzige Mineralquelle absetzen könne, zeigt nachstehende Rechnung, welche ich auf den Eisengehalt und auf die Ergiebigkeit der vorhin angeführten Eisenquelle gründe. Nach meinen Messungen

*) *Stifft*, geognost. Beschreib. des Herzogth. Nassau u. s. w. *Wiesbaden* 1831. (S. unter Anderen S. 297.)

Digitized by Google

liefert sie in 24 Stunden 1157 Kubikfuss oder 74048 Pfd. Wasser. In 24 Stunden fördert sie daher 7,2 Pfd Eisenoxyd zu Tage, folglich im Jahre 2628 Pfd. Lassen wir nun dieses Wasser 1000 Jahre lang durch eine Gebirgsspalte fliessen, so können sich während dieses Zeitraums nicht weniger als 2628000 Pfd. Eisenoxyd absetzen. Diese Masse Eisenoxyd, in Brauneisenstein umgewandelt, kann daher eine Gebirgsspalte von 2 Zoll Mächtigkeit, die 2566 Fuss in ihrer Dimension in die Tiefe und eben so viel in der nach der Richtung des Streichens hat, ausfüllen und mithin einen nicht ganz unbedeutenden Eisenerz-Gang bilden.

Was den hier vorausgesetzten Uebergang des Eisenochers in dichten Braun-Eisenstein betrifft, so habe ich in dem aus eben angeführter Mineralquelle abgesetzten Eisenocher, der ungefähr fünf Jahre alt seyn mochte, Linsen- bis Erbsen-grosse, derbe Fragmente gefunden, die der Auflösung in Salzsäure widerstanden, nach dem Pülvern sich aber blos mit Zurücklassung einiger unmerklicher Stäubchen darin auflösten; mithin nichts Anderes, als derber Brauneisenstein waren, welcher sich in einem so kurzen Zeitraum aus den Eisenocher gebildet hatte. In den Eisenocher-Ablagerungen von *Wehr* finden sich hohle, eigrosse, concentrisch schaalige Nieren von dichtem Brauneisensteine, die man füglich mit dem *Werner*'schen Namen, Eisenniere, bezeichnen kann. Aehnliche Eisennieren habe ich auch bei Gelegenheit der Fassung einer Mineralquelle in einer 3 Fuss mächtigen Eisenocherschicht gefunden*).

*) Der in *Mexico* verstorbene Bergrath *Schmidt*, welcher sich durch seine *Beiträge zu der Lehre von den Gängen* (*Siegen* 1827) nicht geringe Verdienste erworben hat, kommt auch auf die Bildung der Gänge durch Quellen, indem er S. 92 Anm. sagt: „Heisse, aus dem Innern, in den Spalten emporgestiegene Quellen, welche viele mineralische Stoffe aufgelöst enthalten konnten, die sich aber, der Oberfläche näher, wegen der hier plötzlich herabsinkenden Temperatur niederschlagen mussten, mögen überhaupt einen grossen, wo nicht den grössten Theil der Ausfüllung vorgefundener Räume aller Art, bewirkt haben." Dass wir in Beziehung auf Brauneisenstein-Gänge keine heissen

Digitized by Google

In der *Auvergne* und in *Vivarais*, Länder, die dem Gebiete des *Laacher* See's der vulkanischen Eifel so ähnlich sind, finden sich auch viele Eisenocher-Ablagerungen aus Mineralquellen *). So in der Nähe der Mineralwasser zu *Médagues*, vier Meilen nordöstlich von *Clermont*, nahe bei dem Dorf *Joze***), bei einer Mineralquelle am Fusse des Vulkans *Chalusset****), an den Ufern des Flusses *Couze*, bei seinem Zusammenflusse mit dem *Allier*****), in der Nähe der Thermen von *St. Nectaire*†) und am *Mont-Dore*.††) Im Thale *Vallée des Enfers* finden sich auch ausserordentlich eisenhaltige Quellen, die aus Trachyt entspringen, dessen Spalten mit *Brauneisenstein* bekleidet sind.†††)

In den zahlreichen Klüften der mit Hornstein zur Breccie verbundenen Granitstücke im *Schlossberge* bei *Carlsbad* fand man 1823 zerreiblichen Ocher.††††).

Diesen Beispielen von dem Vorkommen mehr oder weniger bedeutender Eisenocherlager in der Nähe eisenhaltiger Quellen könnte man noch viele andere hinzufügen.

Quellen brauchen, vielmehr dieselben geringer auflösend auf Eisen wirken, ist von selbst klar. Was übrigens Gänge anderer Erze betrifft, die unter keinen Umständen im Wasser löslich sind, so dürfte diese Hypothese doch etwas zu gewagt erscheinen.

*) *Vues et coupes des principales formations géologiques du Département du Puy-de-Dôme*, accompagnées de la description et des échantillons des roches, qui les composent; par *H. Lecoq* und *J. B. Bouillet*. *Clermont-Ferrand* 1830.

**) 4e Livraison S. 68.

***) Ebend. S. 76.

****) 2e Livrais. S. 27.

†) 5e Livrais. S. 117. Vgl. auch *Berthier* in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XIX. S. 122. und meine vulkanischen Mineralquellen S. 215.

††) 8e Livrais. S. 206.

†††) 8e Livrais. S. 223.

††††) *Von Hoff*, geogn. Bemerk. über Karlsbad. S. 17.

Digitized by Google

Bemerkenswerth ist das so häufige Zusammenvorkommen des Spatheisensteins (kohlensauren Eisenoxyduls) und des Brauneisensteins (Eisenoxydhydrats), unter Anderen auf Gängen in dem Grauwacken- und Thonschiefergebirge im *Siegen*'schen. Da stets der Brauneisenstein in den oberen und der Spatheisenstein in den unteren Teufen sich findet: so stellt sich eine unverkennbare Aehnlichkeit zwischen diesem Vorkommen und dem oben erwähnten des Eisenochers mit dichten Brauneisensteinnieren in oberen und des Sphärosiderits in unteren Teufen bei *Wehr* und bei *Burgbrohl* heraus. So wie in jenen Gängen der Spatheisenstein häufig in Brauneisenstein umgewandelt erscheint und diese Umwandlung noch jetzt von Statten geht, so sehen wir auch hier, wo die Luft Zutritt hat, das kohlensaure Eisenoxyd in Eisenoxydhydrat sich umwandeln. Ist es bei einer solchen Aehnlichkeit nicht sehr wahrscheinlich, dass aller Spatheisenstein und Brauneisenstein in Gängen von eisenhaltigen Quellen herrührt? —

Was insbesondere den Sphärosiderit betrifft, der in Drusenräumen und in kleinen Höhlungen auf Ablösungen vulkanischer Gesteine mit Fossilien (Kalkspath, Arragon, Chalcedon) vorkommt, deren Entstehung aus Mineralquellen man sich ebenfalls sehr gut denken kann, und welcher nicht blos in kugel- oder nierenförmigen Massen von einigen Zollen bis zu einigen Fussen Durchmesser, sondern auch in ganzen Lagern in den Thonlagern der Braunkohlenformation im *Rhein*gebiete (gleichwie in der eigentlichen ältern Schwarzkohlenformation), und zwar auf eine ausgezeichnete Weise östlich vom Siebengebirge, aufgefunden wurde *): so möchte die Wahrscheinlichkeit seiner Bildung aus Quellen nach den oben dargelegten Beobachtungen ganz besonders hervortreten. Man hat eilf bis dreizehn Lager dieses Sphärosiderits über einander von sehr verschiedener Mächtigkeit, von

*) *Nöggerath*, das Gebirge in Rheinland-Wephalen. Bd. IV. S. 382.

Digitized by Google

einigen Zollen bis über einen Fuss, im Ganzen von 9½ Fuss Mächtigkeit, angetroffen. Zwischen diesen Lagern liegen thonige, die wahrscheinlich aus zersetztem Trachyt entstanden sind und zuweilen noch erkennbare Stücke von solchem enthalten.

Die Analogie dieses Vorkommens mit dem des Sphärosiderits bei Burgbrohl ist nicht zu verkennen. Die Stelle des Trasses bei Burgbrohl vertritt hier das, hinsichtlich seiner Zusammensetzung jenem so ähnliche, Trachyt-Conglomerat, und selbst die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des Sphärosiderits spricht für eine ähnliche Bildung. *)

Die Sphärosiderit-Kugeln und Nieren vom Siebengebirge umfassen im Innern hohle Räume oder Drusen, worin man öfters eingeschlossene Wasser findet. **) Die zähe Dichtigkeit des Thons und die unverletzte Rinde des Sphärosiderits liefern den Beweis, dass diese eingeschlossene Wasser nur bei der Bildung der Kugeln in dieselben gekommen seyn können. Bei dem Vorkommen des Sphärosiderits als Decke auf der Mineralquelle bei Burgbrohl hat wohl nicht viel gefehlt, dass sich nicht ebenfalls solche Kugeln mit eingeschlossenem Wasser gebildet hätten; denn an der Stelle, wo die römischen Münzen lagen, bildete der Sphärosiderit ein flaches halbkugelförmiges Gewölbe von ungefähr einen Fuss Durchmesser; wäre die Bildung kugelförmig nach unten fortgeschritten, so würde unfehlbar eine Sphärosideritkugel mit eingeschlossenem Wasser entstanden seyn.

Ich habe eine geringe Menge jenes eingeschlossenen Wassers untersucht und eine schwache alkalische Reaction, schwefelsauren Kalk, eine extractartige Substanz, aber keine Kohlensäure und kein Eisen gefunden, indem

*) Der Sphärosiderit von *Burgbrohl* enthielt nach der obigen Analyse 77,269 kohlensaures Eisenoxydul und 22,731 erdige Theile; der Sphärosiderit östlich vom *Siebengebirge* 84,359 kohlensaures Eisenoxydul und 15,641 erdige Theile.

**) a. a. O. S. 383 und *Bleibtreu* in *Kastner's* Archiv Bd. V. S. 60.

Digitized by Google

gerade diese beiden Stoffe zur Bildung des kohlensauren Eisenoxyduls verwendet wurden.

Gegen die Bildung des Sphärosiderits am *Siebengebirge* aus Mineralquellen könnte man freilich die Einwendung machen, dass weder in der dortigen Braunkohlen-Formation, noch in dem vulkanischen *Siebengebirge* jetzt mehr kohlensaure Eisenquellen vorkommen. Allein die Geognosten haben längst erkannt, dass diese vulkanischen Bildungen älter seyn müssen, als die des *Laacher-See's*. Was hindert also die vulkanische Thätigkeit des *Siebengebirges* als so ganz erloschen anzunehmen, dass sich nicht einmal die letzten Aeusserungen derselben, die Kohlensäure-Exhalationen, mehr zeigen? — Würden diese durch irgend ein Ereigniss wieder hervorgerufen, so würden die süssen Quellen des *Siebengebirges* wieder Mineralquellen werden und die Auflösung und der Absatz des Eisens u. s. w. würde aufs Neue beginnen.

Die in Steinkohlen-Klüften gefundenen Ausfüllungen von Eisenoxydul, Kalk, Magnesia und Manganoxydul, sämmtlich mit Kohlensäure verbunden, rühren höchst wahrscheinlich ebenfalls von eisenhaltigen Quellen her*).

Als Bildungen aus Quellen sind wohl auch die Wiesen-, Sumpf- und Morast-Erze zu betrachten. Die mit Regenbogenfarben spielende Ocherhaut in Sümpfen und in Abzugskanälen scheint der Anfang dieser Raseneisenstein-Bildungen zu seyn. Sie setzen nicht immer eigentliche Eisenquellen voraus, sondern gewöhnliche Quellen sind durch Aufnahme von Kohlensäure aus faulenden organischen Substanzen schon im Stande Eisen aufzulösen, es an tiefe Stellen hinzuführen und dort abzulagern, wie die tägliche Erfahrung zeigt. Da durch die Fäulniss organischer Substanzen Phosphorsäure ge-

*) *Karsten*, Untersuchungen über die kohligen Substanzen des Mineralreichs u. s. w. (*Berlin* 1826.) S. 192. 228 u. 237. — Vgl. auch *Schmidt*, über das ältere Steinkohlengebirge auf der Südseite des Hundsrücks, in *Nöggerath*, das Gebirge in Rheinl. Westph. Bd. IV. S. 120.

Digitized by Google

bildet wird, so ist die Entstehung des phosphorsauren Eisens leicht zu begreifen*).

Sehr häufig haben gewiss auch eisenhaltige Wasser als Cemente auf lose steinige Substanzen, wie namentlich auf Sand gewirkt. Auf dem Wege zwischen *Driburg* und *Altenbecken* über den *Teutoburger Wald* fand ich auf dem Quadersandsteine Quadersandstein-Felsstücke, welche gangförmig mit Eisenoxyd durchdrungen waren. Diese Schnüre sind härter, wie die umgebende Sandstein-Masse, und sind höchst wahrscheinlich durch eingedrungene eisenhaltige Wasser gebildet worden. Deutlicher sind diese Erscheinungen im anstehenden Gestein, in den Sandstein-Brüchen bei *Sandebeck* und *Veldrom*, übrigens auch auf der ganzen Strecke des Quadersandsteines von hier aus bis nach *Dalheim* am *Blankenroder* Walde zu bemerken. Herr *Glidt* erzählte mir, dasss sich in dem Sandstein auf dem *Stimmberge*, zwischen *Haldern* und *Recklinghausen*, Nester von losem Sande befinden, deren Umgebungen aus einer durch Eisenoxyd cementirten Rinde von ½ bis 1 Zoll Dicke bestehen. Innerhalb dieser Rinde befindet sich noch loser Sand, den man herausschütten kann, wenn die Rinde durchbohrt wird, und es bleiben dann ovale, urnenähnliche, hohle Körper oder Gefässe zurück. Filtrirten eisenhaltige, reich mit aufgelöster Kieselerde beladene Wasser in lose Sandmassen, so bildeten sich festere, quarzige, hornsteinartige Sandsteine. Diese Bildung scheint ebenfalls auf dem *Stimmberge* in grosser Ausdehnung stattgefunden zu haben. Man findet daselbst in dem losen Sande horizontal geschichtete Bänke von einigen Zollen bis zu einem Fusse Mächtigkeit. Diese Bänke bildeten ein weit verbreitetes Lager, wie sich aus der grossen Masse von Bruchstücken, die theils zu Einzäunungen als Tafeln aufgestellt, theils zum Strassenbau benützt werden, ergiebt.

*) Nach *Berthier* (Analyse des cendres de diverses espèces de bois. *Ann. de chim. et de phys.* T. XXXII. S. 240) enthält die Asche der meisten Holzarten phosphorsaures Eisen

Digitized by Google

Die grösseren Tafeln sind siebähnlich durchlöchert und die Zwischenräume an denjenigen Stellen, wo sie sich in ihrer ursprünglichen Lagerung noch finden, mit Sand ausgefüllt. Auf diese Stellen scheinen daher die cementirenden Wasser nicht eingewirkt zu haben.

---

2. *Darstellung und Eigenschaften der Quellsäuren,*

von

J. J. Berzelius *).

Es ist bereits im vorigen Hefte (S. 398) angemerkt worden, dass diese Säuren aus dem Ocherabsatze der *Porla*quellen abgeschieden wurden, und dass sie wahrscheinlich aus dem Ocher der meisten Eisenquellen eben so gewonnen werden können, wie auch aus dem Sumpferz und dem Raseneisenstein, welche letztere indess viel ärmer daran zu seyn scheinen **).

Bereitung. — Der Ocher wird mit kaustischer Kalilauge gekocht, bis er eine flockige Beschaffenheit annimmt und nicht mehr durch das Filter mitgeht. Das dunkelbraune Filtrat wird mit so viel Essigsäure übersättigt, dass der durch essigsaures Kupferoxyd erzeugte Niederschlag braun erscheint; ein weisslicher Niederschlag erfordert wiederholten Zusatz von Essigsäure. Nach Entfernung dieses Niederschlages, welcher *quellsatzsaures Kupferoxyd* ist, durch das Filter wird das mit kohlensaurem Ammoniak gesättigte oder schwach übersetzte Filtrat wiederholt mit essigsaurem Kupferoxyd ausgefällt. Der weislich-grüne Niederschlag von *quellsaurem Kupferoxyd* vermehrt sich bei mehrstündigem Stehen in einer Temperatur von + 60 bis 80° noch bedeutend. Durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhält man die Säuren

*) Aus den *Ann. der Pharm.* Bd. VI. Hft. 3. S. 241—245 im Auszuge.

**) Auch zu den Producten der trockenen Destillation dürften diese oder wenigstens ähnliche Säuren gehören. *Schw. Sdl.*

Digitized by Google

aus beiden gewaschenen Niederschlägen in wässeriger Auflösung *), welche im Vacuo verdampft werden muss, um sie in trockener Form zu erhalten; namentlich gilt diess von der *Quellsäure*, deren wässerige Lösung beim Zutritte der Luft sich durch Bildung von *Quellsatzsäure* bräunt. Um erstere vollkommen zu reinigen, muss zunächst das eingetrocknete dunkelbraungelbe Extract in absolutem Alkohol gelöst werden, welcher *saure quellsaure Kalkerde* zurücklässt. Der Alkohol wird ebenfalls im Vacuo verdampft und ein kleiner Rückhalt von Quellsatzsäure dadurch beseitigt, dass man die wässerige Lösung mit Bleizucker fällt, so lange ein bräunlicher Niederschlag entsteht, nach Entfernung desselben durch basisch-essigsaures Bleioxyd ausfällt und aus dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff die reine Quellsäure wieder herstellt.

Eigenschaften. — Die *Quellsäure* bildet eine vollkommen durchsichtige, nach vollständigem Austrocknen hochgelbe Masse, ohne Spuren von Krystallisation, obwohl zahlreiche parallele Sprünge auf den ersten Anblick in dieser Beziehung täuschen können. Sie röthet Lackmus stark; schmeckt im trocknen Zustand erst stechend und deutlich sauer, dann adstringirend, aufgelöst aber nur zusammenziehend und ist geruchlos. In wasserfreiem Alkohol und im Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich mit einem Stich ins Gelbe. — Die Alkalisalze sind extractartige Massen, im Wasser löslich, ebenso in wässerigem Alkohol, nach Maassgabe seines Wassergehaltes, nicht aber in wasserfreiem. Auch die Erdsalze sind im Wasser löslich und trocknen zu firnissartigen Ueberzügen ein. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen sehr sauer; das Kalisalz liefert bei trockener Destillation kohlensaures Ammoniak — die Säure ist mithin stickstoffhaltig. In der wässerigen Lösung dieser Salze bilden sich an der Luft schnell quellsatzsaure, die

*) Zu viel Wasser muss dabei vermieden werden, sonst erhält man leicht eine nicht filtrirbare, braune Flüssigkeit.

Digitized by Google

indess durch noch feuchtes und gelatinoses Thonerdehydrat leicht entfernt werden können. Die Quellsäure fällt essigsaures Bleioxyd schwach gelblich, essigsaures Kupferoxyd weisslich-grün, Eisenoxydsalze und sogar das neutrale schwefelsaure weisslich-grauroth. Dieser letztere Niederschlag ist löslich im kaustischen Ammoniak; ebenso der bald purpurescirende Niederschlag aus salpetersaurem Silberoxyd, der mit überschüssigem quellsauren Kali indess ein lösliches Doppelsalz bildet. Das Eisenoxydulsalz ist ebenfalls löslich.

Die *Quellsatzsäure* ist braun, extractähnlich, von rein zusammenziehendem Geschmacke, wenig im Wasser, reichlicher in Quellsäurelösungen und in wasserfreiem Alkohol auflöslich, obwohl im letztern anfangs sehr träge, und durch Salmiak aus der wässerigen Lösung beinahe vollständig fällbar in dunkelbraunen Flocken, die in vielem Wasser sich wieder auflösen. Essigsaures Kali löst sie in reichlicher Menge; die Lösung reagirt stark sauer durch freigewordene Essigsäure. Das Ammoniaksalz wird sauer durch Abdampfen. Uebrigens sind die Alkalisalze neutral, extractartig, schwarzbraun, unauflöslich im Alkohol; die der alkalischen Erden sind schwer löslich, die Erd- und Metallsalze meist unlöslich, mit Ausnahme des Eisenoxydulsalzes. Durch anhaltendes Waschen löst sich auch das Kupferoxydsalz; die Lösung trocknet zu einem braunen Firniss ein. Sie enthält, wie zu erwarten, ebenfalls Stickstoff.

Digitized by Google

Zur Mineralogie.

1. *Neue Bestimmungen specifischer Gewichte verschiedener Mineralien*,

von

August Breithaupt.

Erste Fortsetzung*).

21. *Kokkolith* oder *eumetrischer Pyroxen* = 3,299. Diese Abänderung liess sich ziemlich leicht spalten und hatte auch eine schalige Zusammensetzung nach dem vordern Hemidoma, deren Flächen lebhaft glänzten; ich fand die Abmessungen von *P* auf *M* und von *M* auf *M* ganz in Uebereinstimmung mit dem eumetrischen Pyroxen. Die Abänderung war von Arendal in Norwegen. Man sehe übrigens meine *vollständige Charakteristik des Mineralsystems* S. 140, 141 u. 327 nach.

22. *Schwarzer Pyroxen* = 3,356; aus Finland, derjenige, welchen früher Herr *Nordenskiöld* beschrieben hat.

23. *Cancrinit* = 2,287. Kein Alkalit spaltet so deutlich nach dem rhombischen Dodekaëder als dieser, der nur durch seine schöne blaue Farbe vom Sodalit abweicht. Ich verdanke ein Exemplar vom Ural der Güte des Herrn Professors *von Jossa* zu St. Petersburg.

24. *Glasiger Felsit* = 2,577 vom Vesuv.

---

*) Vgl. S. 291. in vorliegendem Bande dieses Jahrbuchs. — Diese Bestimmungen wurden *nach* Herausgabe meiner vollständigen Charakteristik (*Dresden* u. *Leipzig* 1832) gemacht und folgen hier nach dem Systeme derselben auf einander.

Digitized by Google

25. *Blassgrüner Felsit* = 2,583; von Bodenmais in Baiern, Begleiter des Dichroits und nicht ganz mit dem pegmatischen Felsit übereinstimmend.

26. *Lasulit* = 3,047 von Vorau im Wiener Walde.

27. *Chondrodit* = 3,122
28. *Dessgleichen* = 3,136
zwei Abänderungen; vom Vesuv, nach einem Prisma von ungefähr 121° 20′ deutlich spaltbar.

29. *Amethyst* = 2,744; ein blasser durchsichtiger Krystall, aus einer Chalcedonkugel.

30. *Dessgleichen* = 2,659; ein tief violbaues als Ringstein geschliffenes Stück.

31. *Kapnianer Quarz (Rauchquarz)* = 2,651; von Chesterfield in Nordamerica.

32. *Dessgleichen* = 2,658; von Haddam in Connecticut, Begleiter des Kymophans.

33. *Rosenquarz* = 2,651; blass, von Zwiesel in Baiern.

34. *Dessgleichen* = 2,653; von Neustadt bei Stolpen in Sachsen.

35. *Dessgleichen* = 2,658; etwas dunkler, von Zwiesel in Baiern. Er reagirte nicht auf Titan, sondern auf Mangan.

36. *Milchquarz* = 2,658; aus Grönland.

37. *Chrysopras* = 2,618; aus Schlesien.

38. *Opal*, weingelber = 2,074; von der Insel Elba.

39. *Dessgleichen*, edler = 2,108; aus Ungern.

40. *Unbestimmtes Mineral*, opalähnlich, auch pechsteinähnlich = 2,103; von Meronitz bei Bilin in Böhmen. Es kommen Pyropkörner darin eingewachsen vor.

41. *Prismatischer Andalusit* = 3,095; von der Insel Elba. Die Kenntniss dieser Abänderung verdanke ich dem Herrn Hofrath *Soret* zu Weimar.

42. *Dessgleichen* = 3,126; Krystallgeschiebe, welche Rutil begleiten, von Krummhennersdorf bei Freiberg. Das Spaltungsprisma desselben habe ich 88° 49′ gefunden.

Digitized by Google

43. *Tetragonaler Anatas* = 3,759; aus der Schweiz. Hiernach ist die Charakteristik umzuändern in G = 3,7 bis 3,8.

44. *Schaliger Granat* = 4,048; aus Tirol.

45. *Almandiner Granat* = 4,226; von Haddam in Connecticut, Begleiter des Kymophans.

46. *Hessonit* (*Granat*) = 3,615; von Ala in Piemont. Diess ist der einzige Granat, den ich bis jetzt identisch mit dem Hessonit gefunden habe.

47. *Eumetrischer Zirkon* = 4,636; von Brevig in Norwegen. War für Ostranit ausgegeben.

48. *Dessgleichen* = 4,719; gelblichgrauer trüber Krystall, von Slatous in Sibirien. Erhalten von Herrn *Heimbürger* aus St. Petersburg.

49. *Rhomboëdrischer Korund* = 3,995; muglich geschliffen und mit der dem Katzenauge ähnlichen Lichtwandlung in parallelen Streifen.

50. *Dessgleichen* = 4,023; grünlichweisses Geschiebe.

51. *Hexagonaler Beryll* = 2,695; honig- bis weingelb, von Haddam in Connecticut. Begleiter des Kymophans, aber nur derb und eingesprengt vorkommend. Erhalten von Herrn *Feuchtwanger*.

52. *Archigonaler Topas* = 3,545; weiss und klar, von Adon Tschelon in Daurien. Begleiter des blauen Berylls.

53. *Leichteres Magneteisenerz* = 5,048; von Haddam in Connecticut. Deutlich nach dem Hexaëder spaltbar. Als scheelsaures Eisen erhalten. Reagirt als titanhaltig.

54. *Haplotypes Eisen-Erz* = 4,985
55. *Dessgleichen* = 5,051
56. *Dessgleichen* = 5,087

Neuere Vorkommnisse; aus dem Tavetsch-Thale in der Schweiz.

57. *Glanziges Eisen-Erz* = 5,271; aus Norwegen.

58. *Dessgleichen* = 5,260; aus der Gegend von Schwarzenberg in Sachsen.

Digitized by Google

59. *Dessgleichen* = 5,217
60. *Dessgleichen* = 5,225
61. *Dessgleichen* = 5,270
} Rosenförmig zusammengehäufte, tafelartige Krystalle; vom St. Gotthard in der Schweiz.

62. *Aeschinit* = 5,188
63. *Dessgleichen* = 5,210
} aus Sibirien.

(Wird fortgesetzt.)

---

2. *Die Krystallisation des rothen Nickel-Kieses*,

von

August Breithaupt.

Obwohl der *rothe Nickel-Kies*, gemeinhin Kupfernickel genannt, kein seltenes Mineral ist, so dürfte er doch nur höchst selten krystallisirt vorkommen. Dass er *rhombische Krystallisation* habe, war bisher mehr Annahme als reelle Beobachtung. Um so lieber ist es mir aus folgenden Beobachtungen darüber entscheiden zu können, in welches Krystallisations - System und mit welchem Grade der Regelmässigkeit er dahin gehört.

Herr *Isidro Sainz de Baranda* besitzt ein kleines Stück krystallisirten rothen Nickel-Kieses von Riechelsdorf in Kurhessen, welches eine fast halbkugliche Zusammenhäufung ist von Krystallen der im beigedruckten Holzschnitte dargestellten Combination.

Fig. 1.

Fig. 2.

Die Krystalle sind sehr in einander gedrängt, so, dass von einer lateralen Fläche nichts zu sehen ist, insoferne man die abgebildeten Flächen für terminale nimmt, wofür ich keinen andern Grund angeben kann, als die Art der Aufwachsung. Von Spaltbarkeit habe ich ebenfalls nichts wahrnehmen können.

Digitized by Google

Die Combination selbst ist ein *rhombisches Pyramidoëder* p mit einem *Doma zur Brachydiagonale* d, was jenem angehört, und einem nicht zu bestimmenden Doma zur Makrodiagonale x. Die glattesten Flächen sind p, aber meist sehr klein ausgebildet; d ist etwas den Combinations-Kanten parallel gestreift, und x ist so stark gestreift, dass es fast blos aus Einkerbungen zu bestehen scheint. Ich fand mit dem Reflexions-Goniometer, jedoch nur annähernd:

$$P\breve{\infty} = d \text{ auf } d = 119^\circ 44'$$
$$p \text{ auf } d = 133^\circ 25'$$

Es würde also die Neigung von p auf p über d, d. i. an der längern Polkante $= 86^\circ 50$ seyn. Zugleich sind die Elemente zur Bestimmung der Primärform gegeben. Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass der *rothe Nickel-Kies rhombisch* und zwar *holoëdrisch* sey.

---

3. *Krystallisation des Antimonnickelkieses,*

von

Demselben.

Im Jahr 1823 fand ich einen oktaëdrischen Krystall des *Antimonnickelkieses* (oder *synthetischen Markasin-Kieses* oder *Nickelspiesglanzerzes*) in dem Eisenspath von der Grube Schlösschen bei Haueisen im Fürstenthume Reuss-Lobenstein auf, und machte auch diese Beobachtung in der zweiten Auflage der *vollständigen Charakteristik des Mineral-Systems**) bekannt. Dieser Krystall wurde der Sammlung entwendet**). Nachher kam ich

*) *Dresden* 1823. S. 249.

**) Ich habe über 50 Lehrcurse der Mineralogie gehalten und bin dabei stets ganz liberal und ohne Misstrauen gegen Zuhörer gewesen, kann mich auch in meinem alten Verfahren nicht ändern. Ich glaube nicht, dass die Achtung für öffentliches Eigenthum bei Gebildeten durch Illiberalität und Misstrauen erhöht werden sollte. Das Schliessen der Schubfächer, in

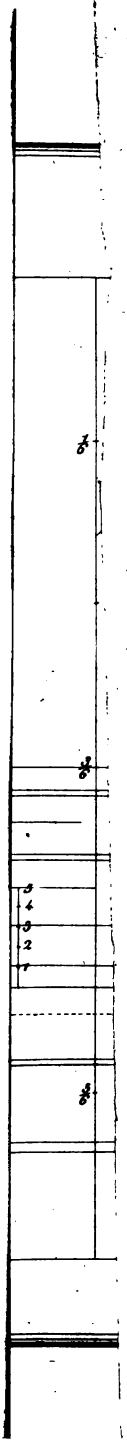
Digitized by Google

einige Male in Verlegenheit, ihn nicht mehr zeigen zu können, da ihn fremde Mineralogen gern gesehen hätten. Zu meiner grossen Freude hat Herr *Lommel* in diesem Sommer den Antimonnickelkies wieder krystallisirt gefunden, und zwar theils in der Halde derselben Grube, theils auf der Grube Freudiger Bergmann zu Klein Frössen bei Ebersdorf im Reuss-Lobenstein'schen. Die meisten Krystalle waren Oktaëder, einige mit abgestumpften Ecken, auch wohl noch mit abgestumpften Kanten, also mit dem Hexaëder und mit dem rhombischen Dodekaëder combinirt. Es schien mir nöthig, mich durch Messung zu versichern, dass die Kantenabstumpfung keine schiefe, sondern eine gerade sey. Da sich nun letzteres ergab, so zweifle ich, dass an dieser Substanz je eine hemiëdrische Form zu beobachten sey, ähnlich denen des Schwefel-Kieses. Die hiesige methodische Sammlung besitzt eine Gruppe von drei Zoll grossen Oktaëdern.

---

denen Mineralien vorgezeigt werden sollen, mit Glas, bringt für die Kenntniss der jungen Mineralogen gewiss viel mehr Nachtheile, als der ist, dass in einer Reihe von Jahren ein Kryställchen entwendet worden.

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google